UN

SYSTÈME CHIMIQUE NOUVEAU

LIÈGE

H. Vaillant-Carmanne, imprimeur.



Sorti des presses en janvier 1889.

UN
SYSTÈME CHIMIQUE
NOUVEAU

PAR

THOMAS STERRY HUNT, M. A., LL. D.

Omnia mensura et numero et pondere disposuisti.
— *Lib. Sapientiæ*, CAP. XI.

TRADUIT DE L'ANGLAIS (DEUXIÈME ÉDITION AMÉRICAINE)

PAR W. SPRING.

PARIS
GEORGES CARRÉ,
éditeur
58, rue Saint-André des Arts.

LIÈGE
MARCEL NIERSTRASZ,
éditeur
68, rue de la Cathédrale.

1889


352"

Dédié par l'auteur

à M. J. B. Stallo

Jurisconsulte & Philosophe

EN TÉMOIGNAGE DE RECONNAISSANCE.

PRÉ

Fr
atom
de l
il y
publ
défin
« les
une
posa
chim
époc
avai
déta
D
dans
dont
soph
entr
fiqu
reste
mili

PRÉFACE DE LA PREMIÈRE ÉDITION.

Frappé des contradictions que l'hypothèse atomique de Dalton a fait naître dans l'étude de la chimie, l'auteur de ce volume a entrepris, il y a aujourd'hui plus de trente-huit ans, la publication d'une série d'articles, en vue de définir, comme il l'avait annoncé déjà en 1853, « les principes qui pourraient servir de base à une théorie rationnelle de la chimie. » Il se proposait, en même temps, d'élargir la science chimique tout en la simplifiant. Depuis cette époque, il s'est appliqué à réaliser le projet qu'il avait conçu en 1848 et formulé, avec plus de détails, en 1853.

Des progrès marquants ont été accomplis dans l'intervalle, mais le problème fondamental dont la solution devait compléter la philosophie chimique, savoir celui de la relation entre les poids équivalents et les poids spécifiques dans les corps liquides et solides, était resté encore une question ouverte jusqu'au milieu de l'année 1886. Ce problème étant

aujourd'hui résolu, l'auteur croit avoir atteint son but et être en situation de formuler maintenant les éléments d'une philosophie chimique. Il sera permis de la désigner sous le titre d'*Un système chimique nouveau.*

Estimant que toute hypothèse sur la constitution de la matière doit être écartée de la chimie pour faire partie, plutôt, du domaine de la dynamique, l'auteur s'est efforcé de définir la limite de ces deux branches de nos connaissances. Les phénomènes de dissolution, de fusion, de volatilisation, de liquéfaction, de solidification et de cristallisation, en un mot tous les changements d'état, appartiennent, selon lui, à la chimie. En les considérant de cette façon, plusieurs problèmes des plus obscurs de la chimie lui ont paru plus clairs. Il a par conséquent cherché à exposer, d'une manière succincte, tout en se servant en grande partie de définitions données dans ses écrits antérieurs, les principes sur lesquels il croit qu'on pourra un jour édifier une chimie nouvelle.

Le lecteur voudra bien remarquer que le plan et le cadre de ce petit volume n'ont pas permis de toucher diverses questions qui ne peuvent faire partie que d'un traité de chimie théorique complet. Parmi celles-ci se trouvent la loi de la

périodicité dans les fonctions des éléments, la question de la valence et les problèmes de la thermochimie. Ces sujets devront être traités en autres temps et lieux.

Il serait impardonnable, de la part de l'auteur, de ne pas exprimer ici ses sentiments de reconnaissance envers M. J.-B. Stallo, de Cincinnati, actuellement ambassadeur des Etats-Unis de l'Amérique du Nord, auprès de Sa Majesté le Roi d'Italie, d'abord pour son ouvrage, si fécond en grandes idées, publié en 1848, sur la Philosophie de la Nature, ensuite, pour l'encouragement que son amitié lui a valu pendant de longues années, enfin, pour son remarquable travail publié en 1882 sous le titre *The Concepts and Theories of Modern Physics*, ouvrage qui a puissamment contribué à fortifier ses idées sur la philosophie chimique. C'est pour ces motifs que ce livre est dédié à M. Stallo.

Boston, janvier 1887.

PRÉ

U
de l
en r
l'aut
des I
moir
tage
prem
erreu
de c
naux
chai
l'eau
IX,
chap
suivi

(1) I
porées
éditio

PRÉFACE DE LA DEUXIÈME ÉDITION

Une année s'est écoulée depuis la publication de la première édition de ce volume, et l'on en réclame une nouvelle. Dans l'intervalle, l'auteur a communiqué à des sociétés savantes des Etats-Unis et de l'Angleterre, quatre mémoires ayant pour objet de développer davantage les idées théoriques exposées dans la première édition. En outre, il a surpris une erreur de calcul qui a passé aussi dans deux de ces mémoires déjà parus dans les journaux scientifiques. Cette erreur, qui se rattachait à la détermination du poids équivalent de l'eau, a exigé une revision partielle des chapitres IX, X, XI et XIII. On a aussi ajouté un chapitre supplémentaire de soixante-six pages, suivi d'un appendice [1] résumant les quatre

[1] Les matières contenues dans cet appendice se trouvent incorporées, avec d'autres additions importantes, dans le texte de cette édition française. (Note de l'auteur.)

mémoires mentionnés plus haut. Ces changements et additions ont également demandé la préparation d'une nouvelle table des matières.

Une traduction française de cette seconde édition, due au professeur W. Spring, paraîtra prochainement.

Le 15 mars 1888.

PRÉFACE DU TRADUCTEUR.

M. T. Sterry Hunt a émis, à maintes reprises, dans ses nombreux et importants travaux sur la chimie organique, la chimie minérale et la chimie géologique, des idées nouvelles et fécondes sur les points les plus délicats des théories chimiques. On peut le dire, le charme des travaux de ce savant est dû, en grande partie, aux réflexions que provoque sa façon originale d'envisager les phénomènes naturels.

Mais ces travaux, parus à des époques diverses et dispersés dans des publications nombreuses depuis quarante ans, ne sont pas d'un accès facile ; ils nécessitent même une étude longue et peu commode de la part de ceux qui désirent poursuivre leur développement au milieu des progrès réalisés dans la science chimique.

M. Sterry Hunt a heureusement fait disparaître aujourd'hui ce désagrément. Il a résumé, en un petit volume, en langue anglaise, la manière dont il conçoit les opérations chimiques,

tout en rappelant, aussi fidèlement que possible, les idées de ses écrits antérieurs.

Le succès n'a pas manqué à cet ouvrage, bien spécial cependant, puisque, dans l'espace d'une année environ, une première édition s'est trouvée épuisée. C'est que les points traités sont véritablement de ceux qui font l'objet des méditations non seulement des chimistes, mais plus généralement de tous ceux qui ont la tournure d'esprit dite *philosophique*.

M. Sterry Hunt fait une tentative pour élever l'édifice de la chimie en dehors de l'hypothèse atomique telle que Dalton nous l'a transmise : hypothèse insuffisante d'ailleurs pour l'explication de plus d'un fait.

Pour lui, un corps composé ne serait pas le résultat de la juxtaposition d'ultimates de matière dans lesquels se trouverait localisé, en quelque sorte, l'ensemble des propriétés qu'évoque en nous le mot de *matière* ; mais il serait plutôt dû à une *interpénétration* de matière, une *identification* ou une *condensation* en proportion définie, à la suite de laquelle les propriétés des corps composants seraient comme perdues dans celles du corps nouveau. Nous croyons que la pensée de l'auteur peut être rendue assez exactement en assimilant un corps

composé à une résultante de deux ou de plusieurs forces ou vitesses. Dans le cas général, en effet, la résultante aura des qualités propres qui, si elles dérivent à la vérité des vitesses composantes dans une proportion définie, n'en seront pas nécessairement la somme, si ce n'est dans un seul cas particulier.

Lorsque l'identification ou la condensation de la matière ne s'accomplit pas aux dépens d'espèces déjà chimiquement différentes, mais qu'elle s'exerce dans une seule et même espèce, il se produit aussi une suite d'espèces nouvelles, seulement celles-ci ne sont pas désignées sous le nom de corps composés, mais sous le titre de corps allotropes. Les divers états physiques ou chimiques que peut prendre un corps donné, y compris les états d'agrégation gazeux, liquide ou solide, se rattachent, d'ordinaire, aux divers degrés de condensation d'une espèce normale. Cependant, comme l'indique l'auteur, il y a des changements dans la constitution ou dans la forme essentielle des corps, qui ne se trahissent pas par des différences de poids spécifiques.

D'après cela, à mesure que la condensation augmente, la *dureté* de la matière s'accroît, *mutatis mutandis*. Par conséquent, l'aptitude réactionnelle des corps, ou leur faculté chi-

mique, ira en diminuant avec les progrès de la condensation. C'est un fait d'observation constante.

On le verra sans doute, les idées de M. Sterry Hunt coïncident assez bien avec celles qui nous ont guidé dans les quelques recherches que nous avons entreprises, depuis une dizaine d'années déjà, sur la combinaison des corps sous l'influence de la pression. Il nous sera permis de rappeler, à ce propos, un passage publié en 1883, dans lequel nous avons résumé provisoirement notre pensée [1].

« ..... La combinaison d'un élément avec
« lui-même, c'est-à-dire la polymérisation d'un
« corps, a réellement pour effet d'éteindre son
« énergie, de le rendre inapte à remplir certaines
« fonctions. La chimie du phosphore rouge, plus
« simple que celle du phosphore blanc, peut
« être considérée comme la chimie d'un corps
« amorti....On arrive à une conclusion semblable
« et plus complète encore pour la nature du
« carbone.... Le carbone cristallisé, ou même le
« carbone libre, amorphe, sont sans activité chi-
« mique à la température ordinaire, en d'autres

[1] Formation de sulfures métalliques sous l'action de la pression. *Bulletin de l'Académie de Belgique*, (3), t. V, nº 4, 1883, p. 492.

« termes, ils ne sont pas justiciables de la chimie « sous cet état ; mais quand, par suite d'une élé- « vation de la température, ils prennent un autre « état, ils se transforment en un carbone nouveau, « constituant vraiment un quatrième état allo- « tropique et doué alors d'une prodigieuse capa- « cité de combinaison. Cette légion de corps « que l'étude des dérivés du carbone nous a fait « connaître, est un témoignage surprenant de la « diversité infinie de combinaisons que le nou- « veau carbone peut former.

« Si ces conclusions sont fondées, on peut « faire un pas de plus encore, et se demander si « le carbone qui entre dans la composition, non « plus des corps organiques, mais bien des corps « organisés, ne serait pas un carbone d'un autre « état allotropique encore. Celui-ci pourrait être « caractérisé par l'apparition de propriétés ou de « formes de combinaisons nouvelles qui trouve- « raient leur expression dans les phénomènes « vitaux.

« En d'autres termes, un dérivé du carbone, « pour faire partie d'un corps organisé, devrait « subir au préalable, dans ses atomes, une « transformation semblable à celle qui permet « au carbone amorphe d'entrer dans la compo- « sition des corps organiques. Dans cet ordre

« d'idées, la chimie organique ne serait qu'une « première forme amortie du carbone de la « chimie biologique, comme le carbone élémen- « taire ne serait que le cadavre de la chimie « organique. »

Si nous avons reproduit ce passage un peu long, ce n'est certes pas pour ajouter un complément aux vues de l'auteur et encore moins pour leur donner un appui, car, étant donnée la haute position scientifique de l'auteur, il eût été puéril de notre part d'agir de la sorte. Mais nous avons tenu à démontrer que l'ouvrage de M. Sterry Hunt a éveillé en nous plus qu'un intérêt de curiosité scientifique et que la pensée d'en faciliter la lecture aux chimistes français ne devait pas nous rester étrangère.

Nous nous sommes astreint à respecter scrupuleusement le texte anglais, car c'est surtout en matière de dissertations philosophiques que l'adage italien *traduttore traditore* est applicable. Au surplus, M. Sterry Hunt a bien voulu revoir le manuscrit et s'assurer que sa pensée n'avait pas subi de trop profondes altérations par son expression dans une autre langue. Il a même tenu à faire quelques additions au texte, qui ne se trouvent pas dans la deuxième édition américaine.

Il nous sera permis de lui réitérer publiquement, ici, nos remerciements pour la peine qu'il a bien voulu prendre.

Un mot encore. M. Sterry Hunt reprend, au cours de son ouvrage, l'hypothèse de l'unité de la matière, tout en la modifiant d'après les progrès réalisés en chimie et en physique depuis Prout ; il suppose que les divers éléments pourraient bien être des produits de polymérisation, à des degrés divers, d'une matière primordiale, plus simple que l'hydrogène, qui ne serait probablement rien autre chose que la substance subtile, donnant la raie 1474 dans le spectre de la couronne solaire.

L'on doit remarquer, cependant, que l'auteur n'émet cette idée qu'à titre d'hypothèse probable, et que, comme il a soin de le dire à la fin du chapitre III, sa philosophie chimique en est entièrement indépendante.

Pour éviter un malentendu en ce qui nous concerne, nous demandons la permission de faire nos réserves au sujet de cette hypothèse et de dire qu'ici nos idées commencent à différer de celles de l'auteur.

D'autre part, tout en nous ralliant à l'auteur quand il reproche à l'hypothèse de Dalton son insuffisance pour expliquer tous les faits connus

aujourd'hui, nous ne pensons cependant pas qu'une combinaison soit due à une « interpénétration » de substances différentes au point d'absorber complètement les propriétés des composants. S'il en était véritablement ainsi, on concevrait difficilement qu'un corps composé reproduit toujours, quel que soit le procédé de décomposition, *les mêmes éléments*. Il nous paraît plutôt qu'une partie du caractère des composants persiste d'une manière quelconque dans le corps composé ; mais nous admettons volontiers que la manière dont l'hypothèse atomique a essayé de tenir compte de cette nécessité, a le défaut d'être trop simple. Nous nous proposons d'ailleurs de revenir un jour sur ce sujet.

W. Spring.

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE I.

INTRODUCTION.

Nouvelle théorie chimique de l'auteur. 1
Ses publications sur cette théorie de 1848 à 1886. . . . 1
Reproduction partielle de ses idées en 1874 et en 1886. . 5
But de ce volume. 5

CHAPITRE II.

DE LA NATURE DES OPÉRATIONS CHIMIQUES.

La chimie et la physique. 7
Métagenèse et métamorphose chimiques. 7
Métamorphose par dilatation et par condensation ; polymérisme 8
Généalogie chimique ; double décomposition. 8
Polymérisme dans la vapeur du soufre, dans le carbone et dans le phosphore. 10
Explication de la double décomposition ; action catalytique. 13

Identification et différenciation chimiques. 16
Individualité cristalline ; la chimie, la dynamique, la biotique. 18
Minéralogie et biologie ; physique générale. 19
Classification synoptique des sciences naturelles 20
Confusion de la chimie avec la dynamique. 21
Les activités diverses de la matière 22
La dissolution comme type de la combinaison chimique. . 23

CHAPITRE III.

LA GENÈSE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES.

Physiophilosophie d'Oken. Son système des sciences. . . 25
Hypothèse de la genèse des éléments chimiques. 25
Cosmogonie ; l'opération stoïchiogénésique 26
Spéculations de Dobereiner, Pettenkofer et Dumas. . . . 26
L'hypothèse de Prout sur les poids équivalents. 27
Calcul chimique de Brodie et ses éléments idéaux 28
La chimie des corps célestes ; la dissociation comme principe universel 29
Les idées de Brodie sur la dissociation. 30
Clerk. Sur la chimie stellaire ; les études de Lockyer . . . 31
La chimie de la chromatosphère du soleil. 34
La chimie des nébuleuses ; la matière des espaces interstellaires 35
Hypothèse de la genèse des éléments par condensation . . 35
Les spéculations de Mills et de Crookes. 37

CHAPITRE IV.

GAZ, LIQUIDES ET SOLIDES.

Rapports entre les densités des corps gazeux et solides. . 40
Polymérisme et poids équivalents élevés des espèces solides. 41

Condensation dans les espèces liquides 42
Liquides et solides produits par la polymérisation des vapeurs. 43
Possibilité de fixer les poids équivalents de ces espèces condensées 44

CHAPITRE V.

LA LOI DES NOMBRES.

Séries progressives ou homologues en chimie. 45
Généralisation du principe des séries progressives. . . . 46
Homologues isomériques et anisomériques. 47
Les types chimiques et les formules rationnelles 47

CHAPITRE VI.

LES POIDS ÉQUIVALENTS.

Sur les polycarbonates et les polysilicates. 49
Poids équivalents élevés de ces composés. 49
Constitution des sels de cobalt ammoniaque et des polytungstates 50
Les acides inorganiques compliqués de Gibbs 51
Résumé des idées énoncées par l'auteur en 1853 51

CHAPITRE VII.

LA DURETÉ ET L'INDIFFÉRENCE CHIMIQUE.

Rapports de la densité, de la dureté et de l'indifférence chimique avec la condensation 53
La doctrine telle qu'elle fut énoncée en 1863. 53
Études de Wertheim et d'autres sur la dureté des métaux. . 55

Relations entre propriétés chimiques et physiques. . . . 56
Divers types de silicates natifs; les corps porodiques. 57
Dureté et indifférence chimique des oxydes et des espèces métalliques 58
Action de l'acide fluorhydrique sur les silicates ; études de Mackintosh 58

CHAPITRE VIII.

L'HYPOTHÈSE ATOMIQUE.

Deux hypothèses sur la constitution de la matière. . . . 63
L'hypothèse atomique avant Dalton 63
L'hypothèse cinétique des gaz 64
Whewell. Sur l'hypothèse atomique 64
Cette hypothèse au point de vue de la chimie 65
La question des volumes moléculaires 65
Leurs rapports avec le coefficient de la condensation . . . 66
Les opérations chimiques distinguées des phénomènes dynamiques 67
Objections contre l'hypothèse atomique en chimie. . . . 68
La constitution ou la forme essentielle des corps. . . . 70

CHAPITRE IX.

LA LOI DES VOLUMES.

La théorie des équivalents chimiques dépend de la loi des volumes 71
Toutes choses ont été faites par mesure, par nombre et par poids 72
La loi des volumes est universelle 72

Transformation des gaz en espèces solides 73
Relations supposées entre la loi des volumes et l'isomorphisme. 73
Les spéculations de Dumas et autres. 74
Les relations du système cristallin à la condensation considérée 75
La détermination du coefficient de condensation 77
Rapports de densité entre l'hydrogène, l'eau et sa vapeur. . 78
Poids équivalents de l'eau et de la glace. 79

CHAPITRE X.

LES MÉTAMORPHOSES EN CHIMIE.

Les opérations chimiques : métagenèse et métamorphose. . 83
Polymérisation et dépolymérisation 84
Fusion : vaporisation et condensation considérées comme opérations chimiques 84
L'étude des espèces non volatiles. 85
Les transformations de l'aldéhyde acétique 86
Transformation du chloral et de l'oxyde de méthylène. . . 87
L'essence de térébenthine et ses dérivés. 87
Le pentène et sa polymérisation 89
Relations théoriques de ces transformations 90
Transformation des silicates et des oxydes fixes. 91
Métamorphose de l'étain. 94
Transformations de l'oxygène et de l'iode. 95
La dissociation chimique comme principe général 96
Stades dans la métamorphose chimique 97
La condensation dans les oxydes et les silicates. 99
Espèces solubles et insolubles dans l'eau 100

CHAPITRE XI.

LA LOI DES DENSITÉS.

Densités des carbonates de calcium 102
Le poids équivalent de l'oxygène 102
Densités variables dans les espèces chimiquement alliées. . 103
Études de Breithaupt sur les densités des carbonates de calcium 104
Formules calculées pour ces espèces. 106
Les mélanges dans la cristallisation 107
Rapports de densité entre gaz et solides 108
Réciproque du coefficient de condensation 109
Les densités de l'eau et de sa vapeur comparées avec celle de l'hydrogène 109
La densité de l'hydrocarbure butane 110
L'explication de la formule $p : d = v$. 111

CHAPITRE XII.

REVUE HISTORIQUE.

La conception des équivalents élevés et des formules compliquées 112
Les conclusions de Favre et Silbermann 113
Graham. Sur le polymérisme des sels en dissolution . . . 113
Pickering. Sur les poids moléculaires. 113
Guthrie. Sur les Equivalents moléculaires 114
Tilden et Shenstone. Sur la dissolution à hautes températures. 115
Henry. Sur la polymérisation des oxydes. 117

La densité considérée comme fonction du poids équivalent. 118
Henry. Sur le coefficient de la polymérisation. 119
La Chimie géométrique de H. Wurtz. 121
Son hypothèse des volumes et des densités 122
Graham. Sur la diffusion dans les gaz et dans les liquides. . 125
Molécules condensées ou polymères de Graham. 127
Études de Graham sur les corps colloïdes ou porodiques. . 129
Favre et Silbermann. Sur quelques changements chimiques. 130
H. Sainte-Claire Deville Sur la dissociation. 132
L'évaporation et la dissociation. 132
Rôle de la diffusion dans la dissociation 133
La combinaison chimique comparée à la condensation des vapeurs 134
La portée des recherches de Graham et de H. Deville . . . 135

CHAPITRE XIII.

CONCLUSIONS.

Les opérations chimiques définies. 137
Changements hétérogènes et homogènes. 138
Métamorphose et polymérisation 139
Stabilité plus ou moins grande des polymères 140
Métamorphoses des espèces élémentaires. 141
Genèse des espèces élémentaires 141
Les changements d'état des corps 142
La condensation dans ses rapports avec la dureté et l'insolubilité 143
La loi des volumes en chimie 144
Relation entre l'eau, sa vapeur et l'hydrogène 144

La proportion $d : p : 1 : v$, examinée 145
Le coefficient de condensation 146
La densité d'espèces solides et liquides comme une fonction de leurs poids équivalents. 146
L'hypothèse atomique en chimie 147
La pression dans les réactions chimiques 148
La chaleur dans ses rapports avec la dissociation 149
Relation de la chimie à la dynamique et à la biotique . . . 150

CHAPITRE XIV.

SUPPLÉMENT.

Contributions récentes de l'auteur à la théorie chimique. . 151
La question des séries progressives et homologues. . . . 152
Oxydes, sulfures et arséniures intermédiaires. 156
Valence ou atomicité des éléments. 159
Loi des proportions définies; idées de Cooke, de Schützenberger et de Boutlerow. 162
Cooke; sur l'hypothèse atomique 164
La condensation chimique ; dissociation des vapeurs élémentaires 168
Les éléments chimiques et leurs poids équivalents. . . . 169
Histoire des acides chlorhydrique et fluorhydrique 172
Le polymérisme et l'allotropisme 173
Cagnard de la Latour, Andrews et Miller. Sur la vaporisation. 174
Continuité des états gazeux et liquides 175
Solubilité des solides dans les gaz. Hannay et Hogarth. . 182
Nature des vapeurs denses 185
H. Deville. Sur l'évaporation et la dissociation. 190
Corrélation des forces mécaniques et chimiques. Sorby . . 191

Effets de grandes pressions sur les corps solides. W. Spring . 193
Association hétérogène ; métamorphose ; élasticité. . . . 199
Continuité des états liquides et solides 201
Distinction entre les opérations chimiques et dynamiques. . 204
Rôle de la chaleur dans l'association 205
Dissociation par l'électricité et par réduction de pression. . 207
Grunewald. Sur l'hydrogène et la dissociation dans le soleil. 209
Hydrogène comme unité de poids spécifique. 210
Dilatation comparée de l'eau et des solides non volatile . . 214
Calcul des poids équivalents des espèces liquides et solides. . 216
La signification des volumes moléculaires : $p : d = v$. . . 217
Valeurs arbitraires pour p dans les espèces non volatiles. . 218
Notation chimique quantivalente pour ces espèces 220

UN

§ 1
nous
princ
avaie
de ba
le sys
Vo
nous
1.
VOLU
L'AZC
SIFIC
Scien
2.
LA C
premi

(1) T
anglaise

UN SYSTÈME CHIMIQUE NOUVEAU.

CHAPITRE I.

INTRODUCTION.

§ 1. Dès le début de nos études chimiques, nous avons été amené à admettre certains principes qui, comme nous l'avons dit en 1853[1], avaient pour objet et de servir éventuellement de base à une théorie rationnelle et de simplifier le système actuel de la chimie.

Voici les titres des 17 articles principaux que nous avons publiés à ce sujet, de 1848 à 1886.

1. SUR QUELQUES ANOMALIES DANS LES VOLUMES ATOMIQUES DU SOUFRE ET DE L'AZOTE ; SUIVI DE REMARQUES SUR LA CLASSIFICATION CHIMIQUE. (*American Journal of Science ;* septembre 1848, t. VI, 170-178.)

2. SUR QUELQUES PRINCIPES A SUIVRE DANS LA CLASSIFICATION CHIMIQUE ; article lu à la première réunion de l'Association américaine

[1] Tous ces articles, excepté le n° 9, ont paru en langue anglaise.

pour l'avancement des sciences, à Philadelphie, en septembre 1848, et publié dans l'*American Journal of Science*, en 1849 (t. VII, p. 399-405; t. VIII, p. 89-95).

3. Un précis de *Chimie Organique*, formant la partie IV (p. 377-538) des *First Principles of Chemistry*, de B. Silliman J., 3e édition, 1852. Les points nouveaux touchés dans ce précis ont été résumés dans l'*American Journal of Science* de l'année 1853 (t. XV, p. 150-152) et développés dans l'article suivant :

4. SUR LA THÉORIE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES ET SUR LES VOLUMES ÉQUIVALENTS; publié en mars 1853, dans l'*American Journal of Science* (t. XV, p. 226-234); reproduit la même année dans le *Philosophical Magazine* de Londres etc., et traduit en allemand dans le *Chemisches Centralblatt* (1853, p. 849).

5. SUR LA CONSTITUTION ET LE VOLUME ÉQUIVALENT DE QUELQUES ESPÈCES MINÉRALES; dans l'*American Journal of Science*, septembre 1853 (t. XVI, p. 203-218).

6. ÉTUDES D'HOMOLOGIE CHIMIQUE; lu à Washington, en mai 1854, devant l'Association américaine pour l'avancement des sciences; publié dans ses *Transactions* pour cette année (p. 237-247) et en extrait dans le

journal précité (septembre 1854, t. XVIII, p. 269-271).

7. RÉFLEXIONS SUR LA DISSOLUTION ET SUR LES ACTES CHIMIQUES ; dans l'*American Journal of Science* (janvier 1855, t. XIX, p. 100-103) et dans la *Chemical Gazette* de la même année, p. 90.

8. LA THÉORIE DES TYPES CHIMIQUES ; dans l'*American Journal of Science* (mars 1861, t. XXXI, p. 256 264).

9. SUR LA NATURE DU JADE ; dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris, en juin 1863 Une traduction en anglais a paru dans l'*American Journal of Science*, la même année (t. XXXVI, p. 426-428).

10. L'OBJET DE LA MINÉRALOGIE ET SA MÉTHODE ; lu à l'Académie américaine des sciences à Boston, en janvier 1867, et publié dans l'*American Journal of Science* (mai 1867, t. XLIII, p. 203-206).

11. LA CHIMIE DE LA TERRE PRIMITIVE ; conférence faite à la *Royal Institution of Great Britain*, à Londres, le 31 mai 1867 ; publiée dans les *Proceedings* et dans les *Chemical News* du 21 juin 1867, reproduite souvent depuis et traduite en français dans *Les Monaes*.

12. CENT ANS DE PROGRÈS EN CHIMIE

THÉORIQUE ; discours sur le centenaire de la chimie, lu sur la tombe de Priestley, à Northumberland, Pensylvanie, le 31 juillet 1874, et publié la même année dans l'*American Chemist.*

13. L'ATMOSPHÈRE DANS SES RAPPORTS AVEC LA CHIMIE ET LA GÉOLOGIE. (*American Journal of Science*, mai 1880, t. XIX, p. 349-363).

14. LE DOMAINE DE LA PHYSIOLOGIE OU LA NATURE DANS LA PENSÉE ET DANS LA PAROLE ; lu devant l'Académie nationale des Sciences, à Washington, le 18 avril 1881, et publié dans le *Philosophical Magazine* de Londres, etc., en octobre de la même année (t. XII, p. 223-253).

15. LA CHIMIE CÉLESTE DEPUIS L'ÉPOQUE DE NEWTON ; lu devant la Société Philosophique de Cambridge, en Angleterre, le 28 novembre 1881, et publié dans ses *Proceedings* (t. IV, part III), dans les *Chemical News* et dans l'*American Journal of Science* (février 1882, t. XXIII, p. 123-133).

16. UN SYSTÈME NATUREL DE MINÉRALOGIE, avec *une classification des silicates* ; lu à l'Académie nationale des Sciences, à Washington, en avril 1885, ainsi qu'à la *Société Royale* du Canada, à Ottowa, en mai 1885, et publié la

même année dans les *Transactions* de cette dernière Société (t. III, part III, p. 25 93).

17. La loi des volumes en chimie ; publié dans la *Science* en septembre 1886.

Les articles mentionnés sous les nos 4, 7, 8, 10 et 11, ainsi que des extraits des articles 5, 6 et 9, ont été reproduits dans nos *Chemical and Geological Essays* (1re et 2e éditions) en 1874 et en 1878 ; les articles 13, 14, 15 et 16 font partie, avec quelques additions, de notre *Mineral Physiology and Physiography* (1886). Un résumé général de nos idées a paru dans les deux articles intitulés *A Basis for Chemistry* et *Hardness and chemical Indifference in Solids*, lus à l'Académie nationale des Sciences, à Boston, le 9 et le 11 novembre et publiés ensuite dans la *Science* du 19 novembre 1886.

§ 2. Les points capitaux de notre système ont déjà été exposés dans les articles parus avant 1854. Depuis, de grands progrès ont été réalisés en chimie et en dynamique. En présence des résultats obtenus, nous avons pensé que ces principes — dont le premier exposé remonte déjà à une génération — devraient être reproduits et présentés de nouveau au monde scientifique, avec les additions nécessaires, pour compléter le système de philosophie chimique qui avait été formulé d'abord.

On a reproduit en grande partie textuellement les propositions exprimées, pour la première fois, dans les articles énumérés ci-dessus. Les citations sont d'ailleurs marquées par un chiffre correspondant aux n[os] des articles de la liste précédente.

CHAPITRE II.

DE LA NATURE DES OPÉRATIONS CHIMIQUES.

§ 3. Dans nos études sur la philosophie chimique, en 1853, nous avons dit ceci :

« Dès l'origine, on distingue les phénomènes physiques des phénomènes chimiques. Au nombre des premiers on compte, outre le poids propre de la matière, ses divers états d'agrégation, son volume comparé au poids, c'est-à-dire le poids spécifique, enfin ses rapports avec la chaleur, la lumière, l'électricité et le magnétisme. Ces agents n'influent pas seulement sur les caractères spécifiques de la matière au point de vue physique, mais ils remplissent encore un rôle important dans ces procédés qui doivent leur origine aux espèces nouvelles qui se forment à la suite d'un changement complet dans les caractères spécifiques des corps. L'activité chimique de la matière consiste dans la faculté d'opérer de telles transformations.

En discutant ensuite la question de l'origine des espèces nouvelles et de leurs relations mutuelles, nous avons dit : Le procédé de génération qui

produit des individus semblables à leurs " progéniteurs " n'offre aucune analogie avec les phénomènes de génération chimique ; la *métagenèse*, ou la génération alternante, ainsi que la *métamorphose*, se trouvent cependant représentées, jusqu'à un certain point, dans les changements chimiques des corps. "

Ces termes furent désormais adoptés par nous dans la langue chimique, et nous disions que la *métagenèse*, ou la formation de corps nouveaux aux dépens de deux ou de plusieurs autres " s'effectue de deux manières: soit par *condensation* ou union, soit par division ou *dilatation*. Dans le premier cas, deux ou plusieurs corps s'unissent, et leurs caractères spécifiques se perdent dans ceux du corps nouveau ; dans le second cas, au contraire, un corps se scinde en deux ou plusieurs espèces nouvelles. " Quant à la métamorphose chimique, qui comprend les phénomènes du polymérisme, nous avons dit aussi : " Dans la métamorphose par condensation, il n'entre en jeu qu'une seule espèce: de même que dans la métamorphose par dilatation, le produit reste homogène. "

§ 4 " L'histoire chimique des corps est l'histoire de tous ces changements et de ces transformations, c'est-à-dire qu'elle exprime,

en effet, la généalogie des corps.... Par l'union on arrive à des corps de plus en plus compliqués, tandis que par la division on atteint bientôt une limite; celle-ci est formée par les corps qui ne paraissent pas susceptibles d'une division ultérieure. Ces corps, qui sont regardés, comme des corps simples, sont appelés *éléments chimiques.* » Ces deux modes de formation des corps, par combinaison et par division, « peuvent alterner, et une espèce formée par la combinaison de deux autres peut donner, par la division, des espèces différentes de ses progéniteurs. Cette succession conduit à la *double décomposition;* celle-ci comprend toujours une union suivie d'une division, bien que, dans les conditions ordinaires, on ne puisse pas saisir le produit peu stable de l'union, composé qui représente l'étage intermédiaire de la double décomposition.

« Dans la formation du gaz acide chlorhydrique, au moyen du chlore et de l'hydrogène, il doit se produire d'abord une combinaison directe, celle-ci est suivie immédiatement d'une division sans différence spécifique (métamorphose). » Au contraire, dans le cas des produits du chlore avec les hydrocarbures qui se transforment après en acide chlorhydrique et en

dérivés chlorés, « on peut observer l'étage intermédiaire du procédé. »

« Un corps peut se diviser de manière à former deux espèces nouvelles, mais on peut affirmer que celles-ci ne préexistaient pas, puisqu'une autre division peut donner naissance à des espèces dont la préexistence est incompatible avec ces dernières. On ne peut, en effet, admettre, dans un corps, la préexistence d'espèces autres que celles qu'on appelle simples ou élémentaires.

« Pour ces raisons, on comprend que la notion d'éléments, ou de groupes d'éléments préexistants, doit être exclue de la théorie chimique. Des rapports qui existent entre une espèce plus condensée et d'autres moins condensées qui en dérivent, on peut conclure seulement à la possibilité, et dans certaines conditions données, à la certitude de les obtenir à l'aide de la première. L'analyse chimique et les formules qu'on en déduit servent uniquement à figurer les changements possibles dans un corps donné ou dans les espèces que l'on en peut dériver. »

§ 5. La question de la métamorphose chimique par condensation, ou *du polymérisme*, dont il a été fait mention plus haut, a déjà été discutée, avec quelque détail, en 1848, à propos

de la densité de la vapeur du soufre : Nous avons dit alors que si on la regarde (la vapeur de soufre) comme formée par la condensation de trois équivalents de soufre en un seul, l'anomalie observée dans la densité de sa vapeur disparaît complètement.

Nous avons proposé, à la même époque, de considérer l'ozone comme un groupement triple analogue (OOO) (¹) correspondant à la vapeur de soufre (SSS) et à (SOO) (²).

La même année nous avons étudié la question du polymérisme des corps hydrocarbonés tout en cherchant à expliquer l'allotropie des éléments par une polymérisation des corps simples avec changement dans les propriétés chimiques. « Ces substances, » disions-nous, « que l'on considère comme élémentaires, peuvent subir un changement dans leurs équivalents ; elles subissent en même temps une modification dans leurs densités.

« En comparant le poids équivalent ordinaire d'une espèce quelconque avec sa densité, on obtient la notion du volume de l'atome et l'on peut dire, des espèces polymérisées dont l'augmentation de la densité est égale à celle de leur

(¹) Clausius a exprimé la même idée en 1858 ; voir les *Annales de Poggendorff*, livraison d'avril, t. CIII, p. 644. W. S.
(²) Voir plus loin, § 56.

poids équivalent (de sorte que le volume atomique n'est pas altéré), que deux ou trois molécules se sont réunies pour en former une nouvelle. C'est ce qui se produit avec le soufre et aussi, comme nous l'avons démontré, avec les composés du mercure, du cuivre et du fer.

" Les soi-disant espèces élémentaires peuvent donc avoir des poids atomiques différents, en relation simple entre eux, et présenter des caractères très variés dans ces divers états. Quand nous disons que l'une de ces espèces est formée de deux ou de trois atomes d'une autre condensés en une seule espèce, nous nous servons d'expressions conventionnelles. Nous ne pouvons plus attribuer aux poids atomiques de nos éléments une valeur absolue, c'est-à-dire les regarder comme étant les poids des corps véritablement élémentaires. Il suit de là que l'un des caractères distinctifs des corps simples perd complètement sa valeur. " En développant ces idées, nous avons en même temps émis la pensée que le charbon de bois, le graphite et le diamant ne sont que " des modifications polymères du carbone élémentaire ; " le premier est une " espèce d'anhydride dérivé de la cellulose. " En outre, nous avons exprimé l'opinion que le phosphore rouge amorphe pouvait être également un

corps polymérisé. La question pourrait être résolue, disions-nous, « en déterminant le poids spécifique du phosphore dans cet état. »

§ 6. En 1854, nous nous sommes occupé de nouveau des transformations chimiques. Relativement à la double décomposition, nous disions, en nous appuyant sur la formation d'anhydride arsénieux et d'acide chlorhydrique par l'action de l'eau sur le trichlorure d'arsenic : « cette décomposition de la solution de chlorure d'arsenic fournit un exemple de ce que l'on a souvent nommé l'*affinité double élective* (attractio electiva duplex). On l'explique généralement en disant que l'attraction de l'arsenic pour l'oxygène et celle du chlore pour l'hydrogène disposent le chlorure et l'eau à se décomposer mutuellement. Mais ces corps élémentaires n'existent pas réellement dans la solution, bien qu'ils soient des résultats possibles de la décomposition ; expliquer le phénomène de cette manière c'est donc l'attribuer aux affinités d'espèces dont l'existence n'est pas encore réalisée. »

La double décomposition, disions-nous de plus, « comprend toujours une union de corps suivie d'une division ; mais on ne peut pas arrêter, le plus souvent, l'acte après la première phase. Dans des conditions différentes de tem-

pérature et de pression, on peut observer le contraire de l'union qui était à prévoir. Le mercure et l'oxygène nous fournissent un exemple de ce cas : la combinaison Hg + O = Hg O se produit à une température inférieure à celle qui provoque la décomposition Hg O = Hg + O. »

Quand la division se fait de manière à ne pas reproduire les corps primitifs, mais à former des substances nouvelles, on a la *double décomposition*.... C est seulement en la considérant comme une combinaison momentanée suivie d'une décomposition, que la double décomposition peut être comprise et qu'on la trouve conforme aux faits connus. Nous pouvons conclure des limites restreintes de température entre lesquelles se produit souvent un phénomène chimique, ainsi que de la facilité avec laquelle la lumière, la chaleur, le frottement et la pression déterminent la décomposition de substances telles que le chlorure d'azote, le nitrite d'ammonium, les oxydes du chlore et les fulminates des métaux, que beaucoup de corps jouissent, l'un pour l'autre, d'affinités susceptibles de se renverser à la suite d'un faible changement dans les conditions extérieures. On pourrait se rendre compte, de cette manière, de beaucoup de phénomènes de ce genre, encore obscurs aujourd'hui, qu'on a

désignés comme résultant d'une *action de présence* ou *catalytique* (7).

§ 7. Ces idées ont été reproduites en 1861, de la manière suivante : « On peut embrasser toutes les transformations chimiques dans deux catégories : 1° une union (identification) et 2° une division (différenciation). Quand une substance unique devient le siège d'une transformation, on a affaire à une *métamorphose* ; celle-ci peut être le résultat d'une condensation ou d'une dilatation (différenciation homogène). Dans la *métagenèse*, au contraire, il y a union ou identification de deux corps différents suivie, dans beaucoup de cas, d'une différenciation hétérogène, donnant lieu à deux corps nouveaux ; c'est là ce qu'on nomme la *double décomposition.* »

Les résultats de la métagenèse chimique ont donné naissance à la théorie des radicaux composés et à celle de la substitution par résidus ; hypothèses par lesquelles on a cherché à exprimer les relations qui subsistent entre les corps combinants et leurs dérivés.

L'histoire chimique des corps est l'histoire de ces transformations. Elle nous donne, en effet, leur généalogie et en nous servant de formules typiques pour figurer comment les corps dérivent les uns des autres, nous n'exprimons rien autre

chose que les procédés ordinaires de formation des substances que l'on a en vue (8). »

§ 8. Dans un autre article, sur la nature des actes chimiques, nous disions, en 1853 :

« Les espèces chimiquement définies sont homogènes; *tota in minimis existit natura.* » « La combinaison chimique ne résulte pas d'une juxtaposition de molécules, mais c'est une *interpénétration* de masses. » « L'union chimique est une interpénétration, comme le dit Kant, et non une juxtaposition comme l'admettent les atomistes. Quand des corps s'unissent, leurs masses, ainsi que leurs propriétés spécifiques se perdent dans celles de l'espèce nouvelle (4). » (1855.) En 1855, nous avons ajouté, à propos de la définition de Kant, qu'elle est une conception mécanique et, pour cette raison, insuffisante pour donner une idée satisfaisante des faits. La définition de Hegel, ensuite de laquelle l'*acte chimique serait une identification des choses différentes et une différentiation de ce qui est identique*, est pourtant complète.

La combinaison chimique implique non seulement une identification des volumes des corps composants (interpénétration au point de vue mécanique) mais aussi une identification de leurs caractères spécifiques qui se perdent dans

ceux de la substance nouvelle (7). En exposant autrement la même idée, en 1867, nous avons écrit, dans notre critique des vues émises par Macvicar et par Gaudin sur « l'*architecture des molécules cristallines* » que « la nature forme des espèces chimiques par l'interpénétration et par l'identification et non par la juxtaposition des éléments chimiques (10). »

§ 9. En revenant, en 1874, sur cette question, nous disions : « Les corps qui se combinent chimiquement finissent par occuper, en même temps, le même espace et l'on ne doit plus regarder l'impénétrabilité de la matière comme un fait. Les volumes des corps qui se combinent se confondent et toutes les propriétés physiques et physiologiques qui nous permettaient de définir les substances, disparaissent, la masse seule demeurant sans changement.

« Le diamant se dissout dans l'oxygène et les caractères du chlore et du sodium ne se retrouvent pas dans le sel marin. Dire que la combinaison chimique est, dans son essence, une identification, comme Hegel l'admet, nous paraît être la proposition la plus simple possible. Le type de l'acte chimique se trouve dans la *dissolution* ; celle-ci permet, par un changement des conditions physiques, de reproduire les espèces primitives dont elle dérive (17). »

§ 10. On peut donc dire que les transformations chimiques consistent, pour nous servir de l'expression de M. Herbert Spencer, soit dans une *condensation intrinsèque*, sont dans une *dilatation intrinsèque* (¹) ayant pour résultat la production d'espèces nouvelles qui seront, à leur tour, des espèces chimiques, c'est-à-dire de l'ordre minéral et non organique. " Toutes ces espèces peuvent être regardées comme formées d'un seul élément, ou matière primordiale, par voie chimique. "

" L'espèce chimique est quantitative dans son essence mais elle atteint l'individualité dans le cristal (10). " Les gaz, les liquides et les corps colloïdes ont une existence spécifique mais ne possèdent pas d'individualité ; la division mécanique ne les détruit pas.

" Les activités d'un cristal ne sont que dynamiques, et son individualité cristalline doit

(¹) Le texte anglais porte : « Chemical change, then, may be defined as an *integration* or a *disintegration*... »

L'auteur propose, d'après le conseil d'un philologue de ses amis, l'expression *condensation intrinsèque* comme reproduisant le mieux, en français, le sens qu'il attache, en anglais, au mot *integration*

Une combinaison chimique, accompagnée d'une diminution de volume, serait une condensation intrinsèque, tandis que les diminutions de volume sans changement chimique produites par l'abaissement de la température, ou par la pression, seraient des *condensations extrinsèques*. W. S.

être détruite avant que sa substance puisse devenir l'objet d'un acte chimique. Les plantes et les animaux, au contraire, ne manifestent pas seulement des activités dynamiques et chimiques, mais ils jouissent encore d'activités organogéniques ; on a désigné celles-ci sous le nom de phénomènes vitaux. » Toutes ces activités sont nécessaires pour la conservation de l'organisme.

L'étude de ces activités vitales forme notre troisième partie de la physique ; nous l'avons nommée ailleurs, *la biotique*.

» La minéralogie est la science de la matière inorganique : elle fait l'étude de ces phénomènes chimiques et dynamiques.

» La biologie, qui est la science de la matière organique, s'occupe en outre de l'étude des propriétés *biotiques*. Les activités dynamiques et chimiques qui donnent naissance, dans le règne minéral, à l'individu cristallin, se trouvent alors en équilibre statique.

» L'individu organique, au contraire, est en mouvement : il conserve son équilibre par un échange perpétuel avec le monde extérieur. »

» La physiologie de la matière, considérée en elle-même, est d'ordre dynamique ; celle de la nature minérale est à la fois chimique et dyna-

mique ; tandis que celle de la nature organique est en même temps dynamique, chimique et biotique (14) (¹). »

§ 11. Si l'on admet ces définitions, on évitera l'erreur de la plupart des savants modernes dont la tendance est de confondre les activités dynamiques avec la chimie elle-mêm[illegible]ette erreur leur fait perdre de vue la nature essentielle de l'acte chimique ; celui-ci, comme nous l'avons

(¹) Le tableau suivant donne une vue d'ensemble de ces idées ; il est d'ailleurs extrait, avec quelques changements, de la *Mineral Physiology and Physiography*, p. 29.

		Régne Inorganique.	Régne Organique.
Sciences naturelles.	Descriptives. — *Physiographie générale ou Histoire naturelle.*	Physiographie Minérale. — Astronomie descriptive. Minéralogie descriptive et systématique. Géognosie. Géographie.	Physiographie Biotique. — Organo[illegible]ie. Botanique [illegible]ogie descriptive et systématique.
	Rationnelles. — *Physiologie générale ou Philosophie naturelle.*	Physiologie Minérale. — Dynamique. Chimie. Astronomie théorique. Minéralogie physiologique. Géogenèse.	Physiologie Biotique. — Biotique. Organogenèse. Morphologie. Botanique et Zoologie physiologique.

fait remarquer en 1853 (§ 3), doit être distingué nettement de ce que l'on comprend sous le nom de dynamique.

L'auteur tient beaucoup à cette distinction entre la *physiographie* et la *physiologie*; il cherche à rétablir l'ancien usage de ce dernier mot. Il désire aussi l'emploi du mot *dynamique* comme substantif, ainsi qu'il l'a exposé en détail ailleurs.

Nous avons noté, en 1881, comme exemples de cette confusion d'idées que « Cliffart écrivait, au sujet du mouvement moléculaire, qu'il se manifeste sous forme de lumière, d'énergie rayonnante ou d'énergie chimique; Faraday, au contraire, disait souvent que les forces comprises sous les noms d'affinité chimique et d'électricité, sont identiques. Helmholtz, de son côté, pense que les forces chimiques les plus puissantes ont une origine électrique... mais il n'exclut pas la possibilité d'autres forces moléculaires agissant directement entre les atomes. » On pourrait citer des opinions semblables émanant d'autres autorités scientifiques, non moins éminentes, qui montrent le vague régnant dans l'esprit des savants modernes sur la nature de la chimie et sur ses relations avec la dynamique.

« Les activités qui se font jour dans les phénomènes dynamiques et dans les phénomènes

chimiques sont identiques dans leur essence, parce que la force est une. On peut dire la même chose des manifestations dans le règne organique et même dans le domaine de la pensée. Mais l'unité de la force et la transformation de ses manifestations ne sont pas une raison suffisante pour confondre, comme on a cherché à le faire, la dynamique avec la chimie ou la biotique, ou bien avec les phénomènes psychologiques, comme on le voudrait aussi. Tous ces phénomènes ne sont que l'expression de la vie universelle ou bien, si l'on veut, d'une énergie qui est inhérente à la matière et dont les manifestations deviennent plus compliquées à mesure que la matière arrive à des degrés plus élevés de développement, de même que les espèces vivantes sont de nature plus compliquée que les espèces minérales. »

« Lorsque l'énergie qui appartient à la matière se manifeste indépendamment de la nature spécifique des corps, nous lui donnons le nom de dynamique; lorsqu'elle a pour résultat la formation d'espèces minérales, nous lui donnons le nom de force chimique, et quand elle engendre des organismes, nous la distinguons sous le nom de force vitale ou biotique (14). »

Il faut reconnaître que tout ce qui est possible

existe dans la matière. Les actions dynamiques qui se manifestent sous forme d'électricité, de chaleur, d'énergie rayonnante, doivent être nettement distinguées des phénomènes essentiels de la chimie, bien qu'elles s'y rattachent, de même que ceux-ci se distinguent des phénomènes biotiques.

§ 12. Nous disions, en 1853, en parlant de la combinaison chimique, que : " la dissolution est le résultat de cette tendance de la nature à tout unifier, condenser, identifier; " en outre, " la dissolution, c'est la combinaison chimique comme le démontre la condensation qui l'accompagne (4). "

Nous écrivions de plus, en 1855, que " toute combinaison chimique n'est rien autre chose qu'une dissolution; les corps qui se combinent se dissolvent, en quelque sorte, l'un l'autre, parce que la dissolution est réciproque. " Il est, par conséquent, oiseux d'examiner si, par exemple, les chlorures des métaux deviennent des hydro-chlorures quand ils se dissolvent dans l'eau. Une solution ayant un caractère intégral, nous ne pouvons pas plus y affirmer l'existence d'un chlorure, ou de l'eau, que celle du chlore, de l'acide chlorhydrique ou d'un oxyde métallique, bien que ces substances et

d'autres encore puissent être considérées comme produits potentiels de la solution (7). » Nous l'avons répété plus tard : — « Le type de la combinaison chimique se trouve dans la dissolution, car on peut en régénérer les espèces constituantes en modifiant les conditions physiques dans lesquelles elle se trouve (12). »

CHAPITRE III.

LA GENÈSE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES.

§ 13. Il nous reste à considérer les actes chimiques en nous plaçant à un autre point de vue, celui de la formation des éléments chimiques aux dépens d'une matière première, homogène, comme le veut Lorenz Oken [1]. Le premier degré dans le développement entologique est la *cosmogonie* ou la formation des corps célestes aux dépens de la matière antérieure; il est suivi par la genèse des éléments chimiques, ses premiers phénomènes sont les corps célestes; ils forment l'objet de la Cosmogonie. Ceux-ci se développent davantage et se

[1] Notons à ce propos le passage suivant, extrait de la *Physio-philosophie*, d'Oken, traduite par Tulk, publiée par la Ray Society de Londres, en 1847, avec une préface due à Oken lui-même : « La Physio-philosophie se divise en trois parties. La première est la doctrine du Tout, ou de l'Universel (*de Toto*) — Mathésiologie; la seconde est celle des Etres, (*de Entibus*) — Ontologie ; la troisième est celle de l'Universel dans les Etres singuliers (*de Toto in Entibus*) — Biologie.

» La science de l'Universel elle-même se divise en deux parties, celle du Tout immatériel, la Pneumatogénie, et celle du Tout matériel, l'Hylogénie. L'Ontologie nous fait connaître les phénomènes de la matière. »

divisent en éléments chimiques : la *Stoïchiogenèse*. Leur développement ultérieur donne lieu à des espèces minérales : la minéralogie. Ces minéraux peuvent être considérés collectivement : on a alors la *géogenèse*. Le Tout dans les êtres singuliers est la vie ou le monde organique : il comprend, à son tour, les plantes et les animaux. « Son étude forme l'objet de la Biologie et de ses subdivisions ou la Stoïchiogenèse. »

§ 14. L'idée de la genèse des éléments a pris une forme précise à la suite de l'étude des équivalents chimiques et de celle des lois numériques que les propriétés des corps hydro-carbonés ont permis de découvrir. Nous avons écrit ce qui suit, sur ce sujet, en 1874, dans un essai intitulé : « Cent Ans de Progrès dans la Chimie théorique (12). »

« Déjà en 1829, Dobereiner appelait l'attention sur les triades de corps, comme le lithium, le sodium et le potassium, dans lesquelles l'équivalent du terme moyen est la moyenne des équivalents des extrêmes. Pettenkofer et Dumas reprirent l'étude de cette question en 1851, à peu près en même temps, et sans aucun doute à l'insu l'un de l'autre ; ils firent remarquer que les relations numériques de ces corps, ainsi que de beaucoup d'autres radicaux inorganiques,

étaient comparables à celles que l'on avait observées entre les radicaux organiques provenant de la condensation successive d'équivalents de carbone et d'hydrogène, tels que les oléfines, par exemple, les paraffines et les radicaux des alcools. En 1857, Dumas émit même l'idée que les radicaux inorganiques, jouissant de propriétés chimiques analogues, pourraient bien ne pas être des corps simples et, partant de là, il soumit les poids équivalents de ces corps à un nouvel examen.

« L'idée de Dumas paraît, à la vérité, inadmissible, si, comme les nombres de Berzelius semblent le prouver, il n'y a aucune relation simple entre les poids atomiques; mais si, au contraire, comme le suppose Prout, il existe un rapport simple de cette nature, il ne serait pas impossible que les idées sur l'unité de la matière puissent être vraies.

« Dumas fit connaître, en 1859, le résultat de ses longues et laborieuses recherches sur les poids équivalents d'un grand nombre de corps; il en tira la conclusion que la loi de Prout était exacte et que les poids atomiques étaient multiples d'une grandeur égale au quart de l'atome d'hydrogène... Ces résultats venant à l'appui des analogies de propriétés reconnues entre les

corps organiques et les corps inorganiques [1], engagèrent Dumas à considérer de nouveau les radicaux inorganiques comme de vrais corps composés bien que, dans l'état actuel de nos moyens d'analyse, nous ne puissions les décomposer (12). »

§ 15. Le développement ultérieur de la stoïchiogenèse se trouve ensuite exprimé dans notre discours de 1867.

L'histoire de cette doctrine ainsi que de certaines idées énoncées à la même époque par Brodie d'Oxford et par nous-même, idées que nous avons développées par la suite, ont été reproduites *in extenso* dans notre essai sur *La chimie céleste depuis l'époque de Newton* (15), de la façon suivante :

« Dans la première partie de son *Calcul des opérations chimiques*, lue devant la *Royal Society* de Londres, le 3 mai 1866 et publiée dans les *Philosophical Transactions* de cette année, Brodie fut amené à admettre l'existence de certains éléments idéaux ou hypothétiques. « Bien que, dit-il, les propriétés numériques des équations chimiques nous montrent ces éléments comme n'ayant pas une existence indivi-

[1] Ces analogies ont été étudiées surtout, à cette époque, avec grand soin, par J.-P. Cooke.

duelle et explicite, il est possible, cependant, que, dans le passé, il en ait été autrement et qu'ils aient existé, ou qu'ils puissent un jour se présenter, à l'état libre et indépendant. » Peu après la publication de ce travail, au printemps de 1867, nous avons passé plusieurs jours, à Paris, chez feu Henri Sainte-Claire Deville. Là, nous avons répété, avec cet éminent chimiste, quelques-unes de ses remarquables expériences sur la dissociation chimique, puis nous avons discuté la théorie de ces phénomènes dans ses rapports avec l'hypothèse de Faye sur la constitution du soleil. Au mois de mai, nous nous rendîmes à Oxford, chez Brodie, où nous pûmes lire, pour la première fois, et discuter avec lui son *Calcul des opérations chimiques*. Il nous vint alors, bien naturellement, la pensée que les éléments hypothétiques de Brodie pourraient se trouver isolés dans les régions les plus chaudes du soleil et qu'il serait possible d'en constater la présence à l'aide du spectroscope. »

§ 15 bis. Nous avions reçu, à cette époque, l'invitation de faire à la *Royal Institution*, le 31 mai 1867, une lecture sur la chimie de la terre primitive (11). Le compte rendu sténographié de cette lecture, revu par l'auteur, fut publié dans le *Chemical News*, du 21 juin 1867,

ainsi que dans les *Proceedings of the Royal Institution*. Nous traitâmes de la chimie des nébuleuses, de celle du soleil et des étoiles, telle qu'elle se trouvait élucidée alors par l'analyse spectrale et par les recherches de Deville sur la dissociation ; nous conclûmes par cette généralisation que la dissociation des éléments sous l'influence d'une chaleur intense est un principe d'application universelle ; en conséquence, on doit supposer que tous les éléments composant le soleil ou la terre, demeureraient à l'état simple, ou non combiné, s'ils étaient à une température assez élevée pour se trouver dans l'état gazeux que toute matière peut prendre ; en un mot, ils existeraient l'un au contact de l'autre, à l'état d'éléments chimiques. Une dissociation de ces derniers dans les astres, ou dans les nébuleuses, peut même amener la matière à un état plus simple que celui qu'il nous est possible d'atteindre dans nos expériences de laboratoire. Celles-ci nous permettent seulement de faire des conjectures sur la nature composée des espèces passant pour élémentaires (11).

§ 16. Plus tard, en 1881, Lockyer a bien montré l'importance de cette idée pour la spectroscopie et la chimie stellaire, dans ses

conférences sur la physique solaire [1]; toutefois il la présente comme ayant été émise pour la première fois, par Brodie, en 1867. Lockyer cite aussi Clerk-Maxwel comme ayant exprimé une idée analogue. En effet, le 6 juin 1867, une semaine après notre propre conférence déjà citée,t Brodie fit, à la *Société chimique* de Londres, une lecture sur la chimie idéale [2], dans laquelle il dit, relativement à ses éléments hypothétiques : « Nous pouvons admettre qu'à des époques reculées, la température de la matière devait avoir été bien plus élevée que de nos jours et que les éléments hypothétiques existaient à l'état de gaz parfaits isolés les uns des autres, c'est-à-dire non combinés chimiquement. » Il ajoute ensuite que l'analyse spectrale nous révèlera probablement un jour l'existence de ces éléments dans le soleil ou dans les astres.

Pendant les mois de juin et de juillet 1867, nous n'étions pas en Angleterre, aussi cette lecture nous resta-t-elle totalement inconnue jusqu'à ce que son auteur en eut donné une nouvelle édition en 1880. Dans la préface de celle-ci, Brodie indique qu'il a parlé de l'état de liberté probable de ses éléments

(1) *Nature*, t. XXIV, p. 398, année 1881.
(2) *Chemical News*, n° du 14 juin 1867.

idéaux dans le soleil; il se rapporte, en même temps, à son travail de 1866 où il exprime seulement l'opinion, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, que ses éléments hypothétiques pourraient exister à l'état libre quelque part, dans le temps ou dans l'espace.

Nous avons cru devoir entrer dans ces détails afin d'expliquer pourquoi nous n'avons pas cité sir Benjamin Brodie lorsque, de 1867 à ce jour, nous avons répété et développé nos idées sur l'importance de l'hypothèse de la dissociation céleste qui peut donner naissance à des espèces de matières plus élémentaires que celles de notre chimie.

Cette idée, exprimée ainsi sous des formes assez semblables, à la fois par Brodie et par nous, découlait presqu'inévitablement de nos spéculations ; chacun de nous pouvait la traiter et la développer comme lui appartenant en propre.

Ce n'est donc pas poussé par le désir de faire une revendication de priorité que nous écrivons aujourd'hui ; mais pour prévenir le reproche que l'on pourrait nous adresser d'avoir émis et développé nos idées, en maintes occasions, pendant ces quinze dernières années, sans citer le nom de Benjamin Brodie, dont la seule

publication sur ce sujet a été, à notre connaissance du moins, sa conférence de 1867, qui nous était restée inconnue jusqu'à son édition nouvelle de 1880.

§ 17. Ce fut sur la tombe de Priestley, en 1874, que nous traitâmes pour la seconde fois, la doctrine de la dissociation céleste. Nous débutâmes par une notice sur l'hypothèse que F. W. Clarke, de Cincinnati (1), avait faite en janvier 1873 pour expliquer la complication croissante du spectre qu'on observe en comparant des étoiles blanches, jaunes et rouges.

Il y voyait la preuve d'une évolution progressive des espèces chimiques, depuis les formes les plus élémentaires de la matière, par une *stoïchiogenèse*. Nous passâmes ensuite au développement donné par Lockyer à cette manière de voir, dans la communication qu'il fit à l'Académie des Sciences de Paris, au mois de novembre de la même année, et dans laquelle il rattache l'apparition successive, dans les corps célestes, d'espèces chimiques ayant des densités de vapeur de plus en plus élevées, aux spéculations de Dumas et de Pettenkofer sur la nature

(1) CLARKE. Evolution and the Spectroscope. *Popular Scienc Monthly*, New-York, volume II, page 32.

des éléments chimiques (¹). Nous répétâmes alors ce que nous avions déjà énoncé en 1867, savoir que la dissociation provoquée dans les astres par une chaleur extrême pouvait réduire la matière à des formes plus élémentaires que celles qui nous sont connues ici.

Nous avons aussi émis l'opinion que la raie verte du spectre de la couronne solaire, — qu'on a déjà supposée produite par une substance encore inconnue, pourrait être due à une matière qui, bien qu'invisible dans les nébuleuses, serait mise en liberté par l'action de la chaleur intense du soleil. Elle correspondrait, peut-être, à la matière primitive de Dumas (²), dont le poids atomique serait le quart de celui de l'hydrogène (12). Par sa position dans l'enveloppe solaire, relativement à l'hydrogène, cette matière doit être moins dense que ce gaz, d'après G. J. Stoney.

L'idée de Lavoisier, d'après laquelle l'hydrogène, l'azote et l'oxygène, ainsi que la chaleur

(¹) Lockyer *Comptes rendus*, 3 novembre 1873.

(²) Dans notre discours de 1874 se trouvait encore ceci : « Il convient aussi de faire mention des éléments inconnus dont Huyghens admet l'existence dans quelques nébuleuses. Cette idée d'une matière primordiale a été aussi défendue par Hinrichs, qui trouve un argument en sa faveur dans une étude sur les longueurs des ondes dans les raies du spectre de divers éléments

et la lumière, peuvent être regardés comme des formes plus simples de la matière, dont toutes les autres dériveraient, a été rapprochée aussi du fait que les nébuleuses que l'on considère comme l'origine des soleils et des planètes, trahissent seulement la présence des deux premiers de ces éléments. Ceux-ci, comme on le sait, constituent en grande partie l'enveloppe gazeuse de notre planète sous les formes d'air et de vapeur d'eau. Il est permis de rattacher encore à ce qui précède, l'hypothèse qui fait de notre atmosphère et de notre océan des parties du milieu universel dont les espaces interstellaires sont remplis, sous un état peu condensé. En outre, on peut considérer, comme une conception légitime et plausible, que ces mêmes nébuleuses et les mondes qui en résultent, pourraient bien s'être formés à la suite d'une condensation chimique dans ce milieu universel; ceci rappellerait, en quelque sorte, la formation des nuages et de la pluie aux dépens de la vapeur d'eau.

§ 18. Ces idées ont été reproduites dans la préface de la deuxième édition de nos *Chemical and Geologicad Essays*, en 1878, puis à Dublin (1),

(1) *Nature*, t. XVIII, p. 475, 1878.

devant l'Association Britannique pour l'avancement des sciences, et la même année, devant l'Académie des Sciences de Paris ([1]). En outre, elles ont été développées dans notre essai sur *les relations chimiques et géologiques de l'atmosphère* (13), paru en 1880, où nous appelions l'attention sur la part prise par M. Lockyer au développement de cette idée par ses belles et ingénieuses études spectroscopiques qui ont été présentées à la *Royal Society*, le 12 décembre 1878.

Nous avons fait remarquer ensuite que Lavoisier avait véritablement anticipé, dans les spéculations dont il a déjà été question, sur les conclusions que les chimistes ont formulées aujourd'hui: toutefois « l'hypothèse par laquelle nous cherchions, en 1874, l'origine des nébuleuses dans un milieu universel, n'était qu'une extension légitime de la théorie nébuleuse. »

§ 19. Ainsi au mois de mai 1867, nous avons déjà dit que la loi de la dissociation chimique était universelle, et que l'on pouvait s'attendre à rencontrer, dans les nébuleuses et dans les étoiles, la matière sous des formes plus simples que nous ne lui connaissons ici. En août 1874, en ratta-

([1]) *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 452, 1878.

chant cette idée aux spéculations de Dumas sur la nature composée des soi-disants éléments chimiques ainsi qu'à l'ordre d'apparition de ces éléments dans les astres, nous avons émis l'opinion que la matière dont nos éléments dérivent par stoïchiogenèse, à la suite de condensations successives dues au refroidissement, pourrait être l'élément reconnu par l'analyse spectrale dans la chromosphère du soleil et bien défini par la raie n° 1474.

Ces idées ont trouvé aujourd'hui un accueil favorable parmi les chimistes ; cependant plusieurs d'entre eux paraissent en ignorer l'histoire, bien que leur auteur l'ait reproduite avec persévérance.

Mills accepte cette genèse des éléments lorsqu'il écrit, en 1886 (1) : « Le refroidissement de la matière primordiale peut être regardé, au point de vue chimique, comme conduisant à une succession de polymères (1, 2, 3..... *n*), *n* étant la densité primitive. Mais, le dégagement de chaleur qui accompagne la formation d'un polymère, s'opposera, comme conséquence physique, au refroidissement et par conséquent à la polymérisation. » Il est facile

(1) *Numerics of the Elements*, Part II L., E. and D. *Philos. Mag.*, XXI, 157.

de se représenter les phases successives de ces phénomènes, comme Mills l'a fait pour les étoiles variables.

§ 20. Dans l'allocution qu'il a tenue devant l'Association britannique pour l'avancement des sciences, en septembre 1886, Crookes a vulgarisé l'hypothèse de la genèse des éléments par polymérisations successives dues au refroidissement d'une matière primordiale. Il rattache cette idée à l'hypothèse de Prout sur les poids atomiques et il suppose qu'il peut se trouver, dans l'atmosphère solaire, sinon la matière primordiale, au moins une substance ayant un poids atomique plus faible de moitié que celui de l'hydrogène. Déjà en 1874, nous avions exprimé l'opinion que cette substance devait être l'élément donnant la ligne verte 1474 de Kirchhoff, si remarquable dans la couronne solaire et au sujet de laquelle C. A. Young [1] fait observer « qu'elle doit provenir d'une matière dont la densité est de beaucoup inférieure à celle de l'hydrogène. » Cependant Crookes pense maintenant, en 1886, que cette matière primordiale pourrait être l'élément hypothétique nommé *helium* par Frankland, qui donne la raie jaune D_3. Il existe

[1] C. A. Young. *The Sun*, 1881, p. 232.

cependant d'autres raies d'origine inconnue dans le spectre solaire ; elles peuvent très bien correspondre à des espèces soi-disant élémentaires formées par stoïchiogenèse. Reste à savoir laquelle de celles-ci doit être regardée comme la plus élémentaire.

Il est à remarquer que l'idée du développement des éléments chimiques aux dépens d'une matière première, telle que nous venons de l'exposer, est purement hypothétique, et que la théorie chimique proposée dans ce volume s'appuie sur une toute autre base et en est entièrement indépendante.

CHAPITRE IV.

GAZ, LIQUIDES ET SOLIDES.

§ 20 bis. Après avoir rappelé, en 1853, que l'équivalent d'un corps volatil est donné par sa densité de vapeur et que, pour les corps non volatils, on prend généralement comme équivalents les nombres exprimant les relations les plus simples avec les équivalents des espèces volatiles, nous avons dit qu'il s'agissait de s'assurer s'il ne serait pas possible de trouver une relation constante et définie entre la densité de vapeur d'un corps et son poids spécifique à l'état solide. Cette relation une fois connue, on posséderait la valeur de la condensation subie par la matière en passant de l'état gazeux à l'état solide. Alors les équivalents des solides, comme ceux des gaz, pourraient être déterminés au moyen de leurs poids spécifiques. En réponse à la question posée, savoir : « Quelle est la grandeur de la condensation qui se produit quand un corps passe de l'état gazeux à l'état solide, ou bien, quel est le poids équivalent qui correspond à

une pesanteur spécifique donnée dans un corps cristallin quelconque? » nous avons discuté les formules admises pour l'alun, le ferrocyanure de potassium et la glucose et nous avons exprimé l'opinion que « l'équivalent d'une espèce cristallisée pourrait être souvent un multiple de celui que l'on déduit des réactions chimiques qui ne se produisent, au surplus, qu'à la suite de la destruction de l'individu cristallisé. Nous avons ajouté : « Il y a des raisons pour croire que les équivalents de ces espèces, dans l'état cristallisé, correspondent à un multiple des formules chimiques généralement admises ; cette question pourrait être résolue par l'examen comparé de la cristallisation et du poids spécifique des espèces pour lesquelles on admet des poids équivalents encore plus élevés.

Plus loin, nous avons dit : « Favre et Silbermann ont été amenés à conclure, de leurs recherches sur les chaleurs de fusion et de dissolution, premièrement, que les sels cristallisés sont des polymères de ces mêmes sels à l'état dissous, c'est-à-dire qu'ils doivent être représentés par des multiples des formules déduites de l'analyse ; deuxièmement, que les sels doubles et les sels acides n'existent pas en solution, mais qu'ils se forment seulement pendant la

cristallisation ; et troisièmement, que l'eau, en cristallisant, passait de la formule H^2O à $n\,H^2O$, n étant un nombre entier [1]. Ces conclusions doivent être regardées comme s'accordant avec celles que l'on tire de l'étude de la densité des corps et de leur volume équivalent. On conclut donc évidemment à une polymérisation dans des sels du genre du sulfate de potassium ou du cyanure de potassium quand on compare leurs poids spécifiques avec ceux de l'alun et du ferrocyanure de potassium.

§ 21. Passant ensuite aux alcools et à leurs dérivés, on fit remarquer que plusieurs de ces corps avaient, à peu de chose près, le même poids spécifique ; leur degré de condensation est, par conséquent, inverse de leur équivalent tel qu'il se déduit de la densité de leur vapeur. On ajouta que dans l'étude comparée de substances de cette nature, « on devra probablement prendre le poids spécifique à leurs points d'ébullition » et en outre que l'on peut espérer « trouver une relation simple entre les densités des corps à l'état liquide et à l'état de vapeur (4). »

(1) Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires, 1847. *Comptes rendus*, XXIV, 1081-1090.

§ 22. En résumant ce sujet en 1867, nous avons dit de plus : « Il existe probablement entre les vrais poids équivalents des espèces non gazeuses et leurs densités, un rapport aussi simple que celui que l'on observe entre les poids équivalents des espèces gazeuses et leurs poids spécifiques. » La possibilité de découvrir cette relation fut déjà exprimée en 1853 lorsque, comme nous venons de le dire, nous avons défendu la notion du polymérisme et des poids équivalents élevés pour les corps liquides et solides. Les relations chimiques entre les corps solides, liquides et gazeux, se trouvèrent alors définies clairement pour la première fois comme il suit :

« Le gaz, ou la vapeur d'un corps volatil, est une espèce distincte du même corps dans son état liquide ou solide ; les formules chimiques de ces dernières espèces doivent être des multiples de la formule du corps gazeux ; les liquides et les solides représentent souvent (probablement toujours), deux espèces distinctes de poids équivalents différents. Dans le cas d'espèces volatiles analogues, telles que les hydrocarbures ou leurs dérivés, les poids équivalents des espèces liquides et solides s'approchent d'une quantité constante, de sorte que les densités de

ces espèces, dans le cas des substances homologues, comme les alcools, les acides, les éthers, les glycérines, etc. » ne présentent pas de semblables variations.

Ces espèces non-gazeuses sont produites par l'union chimique ou l'identification d'un certain nombre de volumes ou d'équivalents d'espèces gazeuses, nombre qui est en raison inverse de la densité des espèces gazeuses.

En 1874, en revenant sur l'idée de la polymérisation dans les divers états du carbone et du phosphore, comme elle avait été défendue en 1848 (§ 5), nous avons dit : « En comparant ces corps avec des substances reconnues pour posséder un poids équivalent élevé, comme par exemple, pour nombre de corps organiques, on pourrait être en état de fixer le degré de polymérisation de ces espèces élémentaires. On trouverait alors certainement qu'elles ont un poids équivalent très élevé témoignant d'une forte polymérisation (12). »

CHAPITRE V.

LA LOI DES NOMBRES.

§ 23. La loi des nombres, évidente dans le fait des proportions multiples et du polymérisme, a été beaucoup généralisée à la suite de la découverte des séries progressives, entrevues en 1842 par James Schiel et que Ch. Gerhardt a ensuite développées en 1844, dans son *Précis de Chimie organique*, sous le nom de séries homologues. Ces chimistes n'ont appliqué la conception nouvelle qu'aux composés hydrocarbonés dont les formules différaient les unes des autres de la quantité constante CH^2, alors que les corps eux-mêmes jouissaient de propriétés chimiques semblables.

Relativement au développement ultérieur de ces principes ainsi qu'à la disparition de la distinction que l'on avait faite entre la chimie dite " organique " et la chimie minérale, nous avons déjà dit en 1852, que " l'on pouvait définir la chimie organique comme étant la chimie des composés du carbone. " Depuis cette époque nous avons désigné ces composés par l'expression " la série de carbone, " tandis que nous

avons réservé le titre de « série de silicium » pour tous les composés silicatés. Ailleurs nous avons dit, au sujet de cette définition, devenue banale aujourd'hui, qu'elle avait peut-être été exprimée alors pour la première fois (16) ([1]).

Plus tard, en 1853, nous avons fait remarquer que le groupe CH^2 pouvait être comparé aux groupes H^2O, M^2O ; et comme des espèces chimiques différant de n (CH^2), peuvent être homologues, « on doit s'attendre à des relations analogues pour les espèces minérales. De cette façon, l'application du principe de l'*homologie* prendrait une extension considérable ; » c'est ce que nous avons cherché à faire voir dans le cas de beaucoup de silicates (4).

Nous avons fait remarquer aussi, la même année, que « les formules des corps homologues pouvaient être représentées comme des séries en progression arithmétique (séries progressives). Le premier terme peut être la différence commune elle-même ; » c'est le cas pour les hydrocarbures de la série n (CH^2), ou bien il peut s'écarter de cette différence comme on le voit dans la série des ammoniaques NH^3, NH^3n

([1]) Gerhardt avait pourtant déjà dit, en 1844, dans son *Précis de chimie organique*, t. I. : « Comme toutes les matières organiques, sans exception aucune, renferment du carbone, on peut dire qu'elle (la chimie organique) est la chimie du carbone. » T. S. H.

(CH^2). » On trouve des exemples de chacun de ces cas dans l'histoire des espèces minérales ; M^2S, M^2O et H^2O peuvent être comparés à CH^2. »

L'application de ces principes a été exposée avec beaucoup de détails (5). Les membres d'une série dont le premier terme est identique à la différence commune, peuvent être désignés comme *homologues isomères ;* tandis que toutes les autres séries seraient convenablement caractérisées comme des *homologues anisomères.*

§ 24. Les séries progressives des espèces gazeuses ne nous offrent, exception faite pour quelques hydrocarbures, que des cas de corps homologues anisomères. Toutes les considérations relatives à la métagenèse se rattachent à ces espèces gazeuses et c'est à leur étude que l'on doit la théorie des types et les formules rationnelles. Il convient de rappeler à ce propos, que Ch. Gerhardt ne considérait pas ces formules comme exprimant véritablement l'arrangement des atomes, mais comme montrant, de la façon la plus simple et la plus immédiate, les relations qui se font jour, dans les corps, pendant leurs transformations. Ceci étant bien compris, ces formules jouent un rôle très important dans l'enseignement de la chimie (12). »

La connaissance que nous avons aujourd'hui des relations existant entre les propriétés des corps et leurs poids atomiques, relations qui ont conduit au *système périodique des éléments*, suffit pour nous convaincre que l'hypothèse de Prout doit être profondément modifiée au moins avant de pouvoir être acceptée. Ces relations servent aussi à donner à la loi des nombres, en chimie, une signification plus grande qu'on n'avait cru devoir lui attribuer jusqu'à ce jour.

En 1874, nous avons discuté les variations de composition que J.-P. Cooke avait découvertes dans certains alliages, et qu'il avait décrites sous le nom d'*allomérisme*. Ces alliages furent regardés dès lors comme donnant un exemple « d'une *série progressive* de composés isomorphes, formés d'antimoine et de zinc, possédant un poids équivalent élevé et différant, d'un terme à l'autre, de la quantité *n* Zn^2 (1). » La position que prend cette conception vis-à-vis des idées exprimées récemment par Boutlerow et par Schützenberger sur l'inexactitude de la loi des proportions définies ainsi que sur la discussion ouverte par Cooke à ce sujet est bien évidente (2). Nous y reviendrons plus tard (§ 106-107).

(1) HUNT. *Chemical and Geological Essays*, p. 447.
(2) *American Journal of Science* (1883), XXVI, 63,10.

CHAPITRE VI.

DES POIDS ÉQUIVALENTS.

§ 25. L'idée d'attribuer des poids équivalents élevés aux corps liquides et solides (voir §§ 20-22) a déjà été exposée en détail, en 1853 et 1854, quand on a représenté les carbonates calcique et magnésique comme des polycarbonates contenant de trente à quarante parties de carbone (C = 6) et les pyroxènes, les amphiboles et les feldspaths, comme des polysilicates contenant de trentre-deux à soixante parties de silicium (Si = 7). Les poids équivalents admis provisoirement alors pour ces corps étaient des *minima*; mais on ne détermina pas leur relation avec le nombre plus élevé que l'on supposait exprimer les équivalents véritables (5, 6). On put remarquer, plus tard, que ces poids équivalents élevés, aussi bien que les formules compliquées qui en découlent, ne parlent pas contre la loi des proportions définies, mais qu'ils représentent seulement une application de cette loi sous une forme plus large (10).

§ 26. En revenant, sous ce rapport, à ce qui a

été dit déjà dans le § 22, nous répétons que toutes les espèces chimiques, liquides ou solides, peuvent être représentées comme des polymères de certaines espèces primordiales ou unités chimiques. Les poids équivalents minima de ces unités chimiques qui donnent naissance à des espèces plus compliquées par polymérisation, doivent souvent être considérables; c'est le cas, par exemple, pour maints dérivés de l'aniline, pour les composés cobalto-ammoniques, et pour les polytungstates. Wolcott Gibbs, en montrant que ces derniers forment des séries progressives, trouve que la différence commune dans les phosphotungstates n'est pas moins de 2 $(WO^3) = 464$ et il établit pour ces polytungstates, des poids équivalents, non seulement de 5002, mais dans un cas au moins, de 20058. D'autre part, pour les sels du cobaltammonium, l'on trouve des poids équivalents de 500 à 2500. Cependant ces nombres, malgré leur grandeur, ne sont que des fractions des vrais poids équivalents de ces polymères solides et cristallins; ceux-ci sont compris, pour les espèces considérées, entre 30000 et 150000, et même au delà.

§ 27. La nécessité d'admettre des poids équivalents élevés et, par conséquent, des formules compliquées pour représenter les polytungstates,

les polymolybdates, les polyvanadates et les polyphosphates et pour accorder les faits découverts par l'analyse chimique, a conduit Wolcott Gibbs à désigner ces corps comme des sels dérivant " d'*acides inorganiques compliqués* " qui, d'après lui, " formeraient une classe nouvelle dans la chimie inorganique. " Or, on se le rappelle, nous avons déjà exprimé en 1853 l'opinion que la chimie des corps solides et des corps liquides ne pouvait être comprise si l'on n'admettait partout des poids équivalents très élevés et l'existence de sels dérivant d'acides minéraux de formules très compliquées ; que la distinction entre la chimie organique et la chimie inorganique ne pouvait plus être soutenue ; que les principes de l'*homologie* et du *polymérisme* étaient d'une application universelle ; que les carbonates cristallisés étaient des polycarbonates dont le poids équivalent minimum n'est pas inférieur à 1500 ou 2500 ; que les pyroxènes, les feldspaths, les tourmalines, étaient des polysilicates d'une constitution également compliquée et devaient être représentés par des formules exprimant, chez eux, des polymères, probablement homologues, ainsi que des homologues anisomères.

Ces idées, émises et défendues déjà par nous,

en 1852 et en 1853, forment le fonds de notre philosophie du règne minéral. La recherche de la grandeur de l'unité chimique dans les polymérisations ainsi que celle de la différence commune des termes successifs d'une série homologue de polycarbonates et de polysilicates, sera traitée dans le chapitre XI de ce travail.

CHAPITRE VII.

LA DURETÉ ET L'INDIFFÉRENCE CHIMIQUE.

§ 28. Le principe formulé déjà en 1853, d'après lequel la combinaison chimique comprend une identification de volumes, ou une condensation de plusieurs volumes en un seul, conduit nécessairement à conclure que la pesanteur spécifique des solides, comme celle des gaz et des vapeurs, doit varier avec le poids équivalent. Une autre conséquence très rationnelle de ce principe est que la dureté dans les espèces de constitution semblable, ainsi que leur résistance aux agents chimiques, doit être en relation immédiate avec la grandeur de la condensation. Nous avons touché ce point dans un article sur l'Euphotide et la Saussurite, paru en 1859, dans l'*American Journal of Science* où nous avons discuté les différences physiques et chimiques des silicates tels que la meïonite et la zoïsite. A cet égard, nous avons dit plus tard dans une note *sur la nature du Jade*, présentée à l'Académie des sciences de Paris, en juin 1863, en comparant la meïonite et la zoïsite :

« L'augmentation de densité, de dureté et d'indifférence chimique qu'on remarque dans cette dernière espèce tient sans doute à son équivalent plus élevé ; c'est-à-dire à une molécule plus condensée. » Ces divers degrés de condensation qui se font remarquer à tout instant dans l'étude de la chimie organique, jouent un rôle non moins important en minéralogie, comme nous l'avons déjà dit ailleurs. Ils formeront la base d'un nouveau système de classification qui s'appuyera, à la fois, sur la chimie et sur l'histoire naturelle. Les divers carbonates rhomboédriques, la cyanite et la sillimanite, la horneblende et le pyroxène, fournissent, de la même manière, des exemples de divers degrés de condensation ; ils appartiennent, par leur composition chimique, à des séries dont les termes sont, comme dans les hydrocarbures $n\ (CH^2)$, homologues et multiples du premier terme. En même temps, chacun de ces silicates et carbonates appartient à une autre série possible dont les termes diffèrent de $n\ (M^2O)$ et correspondent à des sels plus ou moins basiques (9).

§ 29. Les relations des caractères physiques et chimiques avec le degré de condensation ont été exprimées de nouveau en 1867, lorsque, après nous être appesanti sur le polymérisme

évident " dans les espèces minérales telles que la meïonite et la zoïsite, la dipyre et la jadeite, la horneblende et le pyroxène, la calcite et l'arragonite, l'opal et le quartz, dans les zircons de différentes densités ainsi que dans les diverses formes de l'oxyde titanique et du carbone, " nous avons dit : " La dureté de ces espèces isomères, ou allotropiques, ainsi que leur indifférence pour les réactifs chimiques, augmente avec le degré de condensation ; en d'autres termes, elle varie en raison inverse de leurs volumes équivalents, de sorte que nous nous trouvons ici en présence d'une relation immédiate entre les propriétés chimiques et les propriétés physiques de la matière (10). "

Nous avons conclu de là que dans les corps solides la dureté et l'indifférence chimique grandissent, comme le poids spécifique, avec la condensation, ou bien encore, qu'elles varient en raison inverse des volumes équivalents, c'est-à-dire du soi disant volume atomique représenté par V.

$$\frac{\text{poids spécifique}}{\text{poids atomique}} = \text{volume atom.}; \frac{p}{d} = V.$$

Ceci concorde avec des observations que l'on a déjà faites relativement à la ténacité et à la dureté dans les métaux. Wertheim, après avoir

conclu de ses expériences (comme l'avait fait aussi Guyton-Morveau), que pour les métaux usuels l'ordre de leur ténacité se confond avec celui de leur dureté, nous apprend, en 1841, que la ténacité d'un métal varie en raison directe du quotient de son poids spécifique par son poids atomique. Calvert et Johnson confirmèrent le fait en 1859, à la suite de leurs études sur la dureté des métaux et des alliages. Les travaux de Karmash sur la ténacité des métaux, et ceux de Bottone sur la dureté des métaux, conduisirent aux mêmes résultats, ce dernier dit même que la dureté et la ténacité varient d'une manière semblable, dans les corps homogènes de même structure, comme le veut la loi de Wertheim.

$$\frac{\text{poids spécifique}}{\text{poids atomique}} = \frac{1}{\text{volume atomique}} = \frac{1}{V}$$

Cette loi, établie à la suite de recherches nombreuses sur la dureté et la ténacité des métaux et des alliages, est identique à celle à laquelle nous sommes arrivé non seulement relativement à la dureté mais encore à l'indifférence pour les réactifs chimiques des silicates, des carbonates et des oxydes.

§ 30. Les mêmes relations entre la dureté et le degré de condensation se manifestent partout

dans les silicates naturels; on les voit surtout dans la grande distinction faite par Mohr dans sa classification minéralogique, entre l'ordre « *Gemme* » d'une part et l'ordre « *Spath* » d'autre part. Cette distinction est encore plus visible dans la subdivision en tribus que nous avons proposée pour les trois sous-ordres de silicates, lorsque nous les avons partagés, en types gemmoïdes, ou adamantoïdes d'une part et en types spathoïdes et hydroptathoïdes d'autre part. Quand on passe de ces trois types, qui ont une structure essentiellement spathique, au type phylloïde ou micacé, on trouve les relations du degré de condensation avec la dureté un peu obscurcies par le clivage caractéristique. La même obscurité s'observe, mais pour une autre raison, dans les corps appartenant au type colloïde, vitreux ou *porodique* [1] (les Porodini de

[1] L'expression *porodique* (en allemand *porodisch*) du grec πωροῶ, durcir, coaguler, fut proposé par Breithaupt en 1836 (*Handbuch der Mineralogie I*, 324) comme synonyme de l'allemand « geronnen » (caillé, coagulé), pour désigner des corps amorphes, opalins, gélatineux ou vitreux, ne présentant pas de clivage ou d'autres indices de structure cristalline; elle correspond à l'expression *colloïde* donnée plus tard par Graham. Breithaupt comprend parmi les espèces porodiques, outre des sulfates, des phosphates et des arséniates colloïdaux, des corps comme l'opal, la serpentine, la chrysocolle, l'allophane, la tachylite, et l'obsidienne — substances également d'origine ignée et d'origine aqueuse. Après avoir proposé l'ordre des *Porodini*, il distingue, plus tard, des genres porodiques dans d'autres ordres. Voir, pour plus de détails, la *Mineral Physiology and Physiography* de l'auteur, p.383.

Breithaupt), dont les espèces contiennent parfois, à l'état de mélange, des parties cristallines appartenant aux types spathiques. Nous reviendrons sur ces distinctions dans le § 32.

Nous avons aussi signalé une relation semblable entre la dureté, l'indifférence chimique et le degré de condensation pour les oxydes anhydres, ainsi que pour les métaux et leurs combinaisons avec le soufre, le selenium, le tellure, l'arsenic et l'antimoine. Ceux-ci comprennent les genres et les espèces des diverses tribus des sous-ordres métallométalliques et spathométalliques dans le grand ordre des *métallates* (16).

§ 31. La relation entre l'indifférence chimique et la condensation a reçu dernièrement un appui nouveau à la suite de l'étude des silicates. On sait depuis longtemps que l'acide fluorhydrique ne réagit pas avec la même facilité sur tous ces corps: les uns sont attaqués profondément et d'autres résistent presque complètement. On avait déjà reconnu comme appartenant à cette dernière catégorie, la staurolite, le zircon, et plus tard l'amphibole, le pyroxène et la chrysolithe, fait qui a permis à Fouqué de séparer ces deux dernières espèces d'une roche éruptive, des divers feldspaths et des silicates vitreux.

M. J.-B. Mackintosh, de New-York, en s'occupant de cette question, nous a informé avoir trouvé il y a quelques mois, que le grenat résiste aussi à l'action de l'acide fluorhydrique, fait que nous avons aussitôt expliqué par la grande condensation de ce minéral, condensation que nous avions déjà désignée comme étant la cause de l'indifférence signalée dans les autres espèces mentionnées plus haut. Nous avons alors fait une comparaison entre des espèces très condensées telles que l'épidote et le spodumene d'une part et d'autres espèces moins condensées comme la dichroïte et la pétalite d'autre part : ces dernières devaient se dissoudre facilement dans l'acide fluorhydrique tandis que les premières seraient plus réfractaires. Cette prévision a été aussitôt vérifiée par Mackintosh, qui a depuis étudié sous ce rapport un grand nombre de silicates naturels.

§ 32 Dans un essai sur un *Système naturel en minéralogie*, paru en 1885 (16), nous avons proposé une division en tribus pour les trois sous-ordres dans lesquels on peut ranger l'ordre des silicates, basée en grande partie sur les divers degrés de condensation qu'on y observe. On peut dire, en résumé, que les résultats obtenus par Mackintosh paraissent confirmer,

dans tous les cas, la loi de l'indifférence chimique telle que nous l'avons formulée en 1863. Tandis que les *Pectolitoïdes*, qui comprennent la pectolite, l'apophyllite et la calamine ; les *Protospathoïdes* (Wollastonoïdes), tels que la willémite et la wollastonite; les zéolitoïdes et les différents *Protoperspathoïdes* (Feldspathoïdes) qui embrassent les feldspaths, les scapolites, la leucite, la dichroïte et la pétalite, sont plus ou moins complètement attaqués et dissous par l'acide fluorhydrique, les *Protodamantoïdes* (Amphiboloïdes), comme le pyroxène, l'amphibole et la chrysolite, résistent plus ou moins complètement à son action. La datolite paraît appartenir plutôt à cet ordre qu'aux pectolitoïdes, en raison de sa grande condensation et de son indifférence relative à l'égard de l'acide. La même indifférence s'observe dans les *Protoperadamantoïdes* (Granatoïdes) qui comprennent le grenat, l'épidote, la zoïsite, l'axinite, le spodumène, la staurolite et les tourmalines ainsi que l'idocrase et la préhnite. De même les *Peradamantoïdes* (Topazoïdes), l'andalousite, la topaze, le disthène et le zircon, résistent également bien. Parmi les silicates phylloïdes ou micacés, qui sont, pour la plupart, des espèces bien condensées, bien que moins durs que les

spathoïdes, " les protophylloïdes (Talcoïdes), tels que le talc " et les protoperphylloïdes (Micoïdes), tels que la ripidolite, la margarite, et la muscovite, résistent à l'action de l'acide, tandis que la biotite, la phlogopite et la jefferisite ne sont que peu attaquées.

§ 33. Le degré d'attaque, dans des conditions semblables, varie considérablement pour différentes espèces. En exposant un poids connu du minéral en grains d'une grosseur déterminée, pendant une heure, à une action d'un grand excès d'acide fluorhydrique assez faible pour ne pas attaquer des silicates plus réfractaires, Mackintosh trouve que, en nombres ronds, l'acide dissout 1 à 2 % d'amphibole; environ 5 % de chrysolithe; 25 à 35 % de pétalite et des feldspaths, albite, oligoclase et labradorite; 33 % d'orthoclase, et 66 % de leucite; tandis que la willémite, ainsi que l'espèce colloïde, l'halloysite, se trouvent complètement dissous. Le même fait s'observe pour l'espèce colloïde l'opal et, tandis que la tridymite artificielle est facilement attaquée, le quartz se montre plus résistant que la chrysolithe. Dans des expériences entreprises sur un laitier de haut-fourneau, on a observé que les parties qui avaient pu passer, à la suite d'un refroidissement lent, de

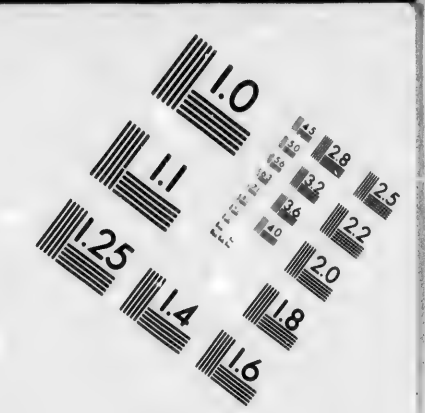
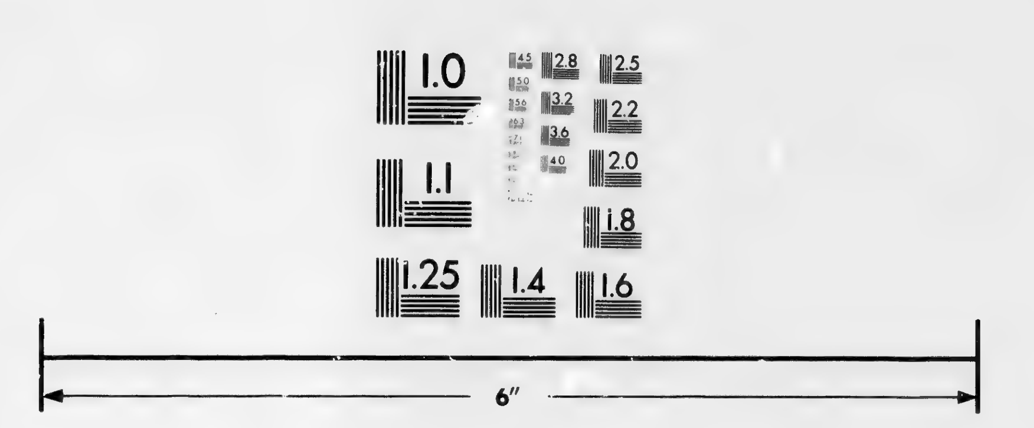


IMAGE EVALUATION
TEST TARGET (MT-3)



Photographic
Sciences
Corporation

23 WEST MAIN STREET
WEBSTER, N.Y. 14580
(716) 872-4503



l'état vitreux ou porodique à l'état cristallin avec augmentation notable de densité, étaient devenues aussi beaucoup moins solubles dans l'acide fluorhydrique. La publication des résultats finaux de ces études, qui sont encore en voie d'exécution et dont nous devons la connaissance à la complaisance de Mackintosh, aura une grande importance pour la minéralogie chimique (1). Ils fournissent des preuves éclatantes des rapports étroits existant entre la condensation et l'indifférence chimique.

(1) Ces résultats n'ont paru que dans des notes préliminaires, dont l'une dans *The School of Mines Quarterly*, July 1886; une autre dans une communication de l'auteur, lue à la Société royale du Canada, 26 mai 1886; et une troisième dans un appendice à notre *Mineral Physiology and Physiography*, 1886. Un résumé plus complet intitulé : *The Action of Hydrofluoric Acid on Silica and the Silicates*, a été lu par Mackintosh devant l'*American Chemical Society*, à New-York, le 5 novembre 1886; il a paru dans le nouveau *Journal of Analytical Chemistry* pour janvier 1887.

CHAPITRE VIII.

L'HYPOTHÈSE ATOMIQUE.

§ 34. Depuis la haute antiquité on trouve dans l'histoire de la philosophie, deux conceptions distinctes et même opposées sur la nature de la matière. Ainsi les disciples de Pythagore soutenaient la continuité et la divisibilité infinie de la matière. Cette doctrine a été défendue par Platon et par Aristote, et, récemment, entre autres, par Kant. La doctrine opposée, celle de l'existence de particules individuelles ou atomes, enseignée par Leucippe, a une origine phénicienne, indoue ou, probablement, égyptienne.

Epicure a soutenu cette doctrine, François Bacon l'a défendue et Newton l'a acceptée malgré les attaques dirigées contre elle par Descartes, Leibnitz et Euler.

Elle a été à peu près abandonnée ensuite jusqu'à ce que Dalton l'eut reprise en 1808, dans son *Système de Philosophie chimique*. Depuis cette époque, elle est acceptée par la plupart des chimistes comme une conséquence nécessaire de la loi des proportions définies et

multiples, loi que nous devons à Dalton (1). La théorie cinétique des gaz qui conçoit ceux-ci comme formés de particules solides sphériques et parfaitement élastiques se mouvant dans toutes les directions avec des vitesses variant selon la nature des gaz, a d'abord été formulée par D. Bernouilli, en 1747. Elle est adoptée aujourd'hui par beaucoup de physiciens et, selon Graham, sa réhabilitation, à notre époque, serait due à Herepath, en 1847 (2).

§ 35. En discutant, en 1853, la nature des opérations chimiques, nous disions, comme nous l'avons rappelé d'ailleurs dans le chapitre II,

(1) Voir, pour l'histoire de l'hypothèse atomique, l'*Introduction to the Atomic Theory* de Daubeny, ou bien l'article *Atomic Weights* écrit par Odling pour le *Dictionnary of Chemistry* de Watts. On trouvera aussi une discussion détaillée de l'hypothèse atomique ainsi que des arguments qu'on a fait valoir pour ou contre elle, dans *The History of the inductive science*, de Whewell, t. I, livre VI, chapitre 5. Whewell dit que l'on « ne peut expliquer les phénomènes de la chimie à l'aide de cette hypothèse, sans la mettre en contradiction avec elle-même. » « Non seulement les faits chimiques ne nous montrent pas la théorie atomique comme l'expression d'une vérité physique mais, de plus, ils sont inconciliables avec le fond de cette théorie; elle est une hypothèse commode pour esquisser ou calculer les lois de la nature, mais si on l'admettait comme une vérité philosophique conforme à la constitution de l'univers, on se heurterait à des difficultés de raisonnement que l'on ne pourrait surmonter, et même à des phénomènes inconciliables entre eux. »

(2) GRAHAM. *Chemical and Physical Researches*, p. 211, en note. Voir Stallo, pour la critique de cette hypothèse, dans *The concepts and Theories of Modern Physics*, ch. IV, VII, VIII.

que si la « combinaison chimique ne consiste pas dans une juxtaposition d'atomes mais bien dans une interpénétration de masses, il n'est nullement nécessaire d'avoir recours à l'hypothèse atomique pour rendre compte de la loi des proportions définies (4). » En outre, puisque les volumes des espèces qui se combinent, se perdent dans le volume de l'espèce résultante, il n'est plus possible de maintenir l'hypothèse atomique telle que Dalton l'a donnée, car elle envisage la combinaison chimique comme un acte de juxtaposition (5). »

§ 36. « Si, comme nous l'admettons, la loi des volumes est universelle et si la formation des liquides et des solides par la condensation des vapeurs est un acte chimique, conduisant à des polymères dont les poids équivalents sont d'autant plus élevés que leur densité est plus grande, l'hypothèse des atomes et des molécules est non seulement inutile pour expliquer la loi des proportions multiples et des opérations chimiques, mais elle a en outre pour résultat de nous induire en erreur. Conformément à l'hypothèse de molécules formées d'atomes et de masses formées de molécules, les rapports du poids équivalent de l'unité chimique ou du poids moléculaire (comme le donne l'analyse

et la densité de vapeurs, H = 1), et des poids spécifiques de la masse, sont censés représenter les dimensions relatives de molécules.

Ainsi, on a nommé « volumes moléculaires » des liquides et des solides le quotient des poids équivalents par les poids spécifiques. Le nombre de « molécules chimiques » semblables, nécessaires à l'édification d'une « molécule physique » d'un volume constant, serait, dans cette hypothèse, en raison inverse de leur grandeur.

Si cependant, comme tous les phénomènes chimiques le démontrent, la formation des espèces composées se fait par une condensation ou, en d'autres termes, par une identification de volumes et non par juxtaposition, les soi-disant volumes moléculaires sont vraiment des nombres représentant les degrés relatifs de contraction des corps quand ils passent de l'état gazeux à l'état liquide ou solide; de plus, ces nombres sont réciproques aux coefficients de condensation des unités chimiques hypothétiques (17) (1) (soit des atomes, soit des molécules). »

§ 37. En 1885, nous nous sommes servi du

(1) L'article intitulé : « The Law of Volume in Chemistry » dont nous donnons ici des extraits, se trouve reproduit dans le *Chemical News* du 26 octobre 1886.

langage atomique, pour discuter les relations des poids spécifiques et des équivalents; nous avons fait usage de la formule bien connue

$$\frac{p}{d} = v$$

et nous avons admis des unités chimiques, ou des molécules, dont le poids équivalent était représenté par p. Nous avons cependant eu soin de dire que les différences de densité des corps solides « ne dépendent pas de changements subis par les unités hypothétiques que l'on adopte pour la facilité du calcul, mais qu'elles appartiennent à l'espèce dans son intégralité; elles correspondent à une condensation plus ou moins grande de sa masse, c'est-à-dire à l'identification, dans un volume constant, d'un nombre plus ou moins grand d'unités chimiques. Les termes mêmes d'*atome* et de *molécule*, par lesquels nous exprimons ces unités imaginaires, sont des concessions que l'on fait à une terminologie généralement admise. Cependant, ces termes ne sont pas seulement insuffisants, mais ils peuvent, jusqu'à un certain point, nous induire en erreur quand nous les appliquons à des opérations chimiques (16). »

§ 38. La confusion qui existe dans l'esprit de beaucoup de chimistes entre les actes dyna-

miques et les actes chimiques s'oppose à une conception claire de la nature des opérations chimiques; elle a été l'origine du transport de l'hypothèse atomique, du domaine de la dynamique dans celui de la chimie. Les phénomènes de l'élasticité, des mouvements des gaz et des liquides, de la température, de l'électricité et de l'énergie rayonnante — en un mot tous les phénomènes connus sous le titre de dynamique — peuvent facilement s'expliquer, dans l'opinion de beaucoup de savants, en admettant la matière, non pas continue, mais résultant de la réunion de molécules ou d'atomes, dont le volume, dans les états solide et liquide, varie avec les diverses espèces.

§ 39. Il est aisé de se convaincre que cette hypothèse sur la constitution des corps solides, liquides ou gazeux, n'est pas indispensable en chimie. Celle-ci ne considère pas les espèces en elles-mêmes, mais seulement leurs relations avec les espèces dont elles dérivent ou bien avec celles qu'elles produisent par la voie chimique.

S'il était possible de prouver la réalité d'une structure moléculaire, dans un cristal de calcite, par exemple, et de déterminer, comme on a essayé de le faire par le calcul, les dimensions et

le poids des molécules qui forment le cristal par leur juxtaposition, nous ne serions pas mieux renseignés qu'auparavant sur la question de savoir si l'anhydride carbonique (CO^2) et la chaux (CaO) existent à l'état *actuel* dans la calcite, ou bien si tel serait plutôt le cas pour le carbone, le calcium et l'oxygène que nous pouvons obtenir par la décomposition de ce minéral.

« Quant aux relations qui existent entre une espèce de formule compliquée et les espèces d'apparence plus simples qui en dérivent, nous pouvons seulement affirmer la possibilité, et sous certaines conditions, la certitude, de les dériver les unes des autres (4). »

En traitant ce sujet en 1874, nous nous sommes demandé si « l'on ne dépasse pas les limites d'une saine philosophie lorsque l'on essaye d'expliquer les affinités chimiques par l'hypothèse de parties matérielles séparées par des espaces vides, d'atomes et de molécules reliés et enchaînés les uns aux autres; ou bien quand on donne une forme matérielle à la façon d'envisager mécaniquement les grandes lois des proportions définies et multiples qui régissent les opérations chimiques? Ne prenons pas l'image pour la réalité au point de tout confondre

selon l'expression dont s'est servi Brodie en parlant de cette question même « nous confondons nos propres créations avec la réalité et nous finissons par ne plus distinguer une conjecture des faits! Comme l'hypothèse corpusculaire en optique, l'hypothèse atomique dont Dalton s'est servi pour faire connaître ses grandes conceptions, a rendu d'importants services à la chimie, mais elle a déjà perdu du terrain chez la plupart de ceux qui, dans notre science, pensent librement [1] (12). » C'est ensuite de nos idées théoriques sur la nature de la matière que nous avons cherché à éviter l'emploi des termes *structure* et *organisation* dont il est fait souvent usage en parlant des espèces chimiques; nous nous sommes servi plutôt du mot *constitution* qui n'implique aucune hypothèse atomique ni mécanique, mais qui se rapporte à la *forme essentielle* même de l'espèce. Suivant nous, on parviendra à édifier un jour sur cette base une théorie intelligible, à la fois dynamique, chimique et biotique de l'histoire de la matière.

[1] Le lecteur pourra consulter, à ce sujet, un article de C. R. A. Wright intitulé : On the Relations between the Atomic Hypothesis and the Condensed Symbolic Expression of Chemical Facts and Changes known as Dissected (Structural) Formulæ, 1872; *Philos. Mag.* (4) XLIII, 241-264. Voir également les observations critiques de R. A. Atkinson's et la réponse de Wright. *Ibid.*, 428-433, 503-514.

CHAPITRE IX.

LA LOI DES VOLUMES.

§ 40. " Les relations quantitatives des espèces minérales (chimiques) entre elles sont exprimées par leurs poids équivalents (10). " Au sujet de la relation du poids au volume, nous avons dit, en 1853 : " les poids des volumes égaux de gaz et de vapeurs sont leurs *poids équivalents* ; la science des équivalents chimiques est celle de l'équivalence des volumes. Conformément à l'hypothèse atomique, ces poids représentent les poids relatifs des atomes, et, comme des volumes égaux renferment le même nombre d'atomes, ceux-ci doivent avoir des volumes semblables, de sorte que l'on arrive, à la fin, à l'équivalence des volumes. " La condensation, qui accompagne le polymérisme, " n'est évidemment pas une exception à la loi des volumes équivalents (4). "

Dalton, dans les remarquables études contenues dans sa théorie des proportions définies et multiples, " interprète ses découvertes au moyen de l'hypothèse de la constitution ato-

mique de la matière; celle-ci n'est cependant, en aucune façon, nécessaire à l'intelligence des grandes lois des combinaisons par poids et par nombre. Il était réservé à Gay-Lussac ([1]) de faire connaître une synthè tout aussi belle en montrant qu'il existe également un rapport simple de volume dans les combinaisons des gaz ou des vapeurs et que toutes les transformations chimiques sont régies non moins par *le volume* que par le poids et les nombres. »

« Toutes choses, dit le livre de la Sagesse ([2]), ont été faites par mesure, par nombre et par poids (12). » Nous avions déjà écrit en 1853 :

« Les rapports simples de volume que Gay-Lussac nous montre dans les transformations chimiques des gaz, se retrouvent dans tous les corps liquides ou solides; ils préparent la voie à une conception exacte des volumes équivalents de ces dernières espèces (5). »

§ 41. Nous avons ainsi déclaré, dans l'exposé de notre philosophie chimique, que la théorie des équivalents chimiques est fondée sur l'équivalence des volumes et que la loi des volumes

([1]) Dans sa théorie des volumes; *Mémoires d'Arcueil*, 1809, t. II, p. 207.

([2]) C'est, en somme, une traduction libre du passage dont nous avons fait l'épigraphe de ce volume: « Omnia mensura, et numero, et pondere disposuisti. » *Liber sapientiae*, cap. XI.

est générale ; elle s'applique non seulement aux gaz mais encore aux liquides et aux solides qui sont des espèces à part et distinctes de leurs vapeurs.

Nous nous étions déjà demandé, en 1853," s'il n'existe pas un rapport simple et constant entre la densité de vapeur d'un corps et son poids spécifique à l'état solide " et de plus, " quel est l'équivalent qui correspond, dans un corps cristallisé quelconque, à un poids spécifique donné, ou bien, quelle est la grandeur de la condensation quand un gaz se transforme en une espèce solide ? " Nous avons ajouté : " si l'on connaissait ce rapport, ainsi que la grandeur de la condensation lors du passage d'un corps de l'état gazeux à l'état solide, on pourrait déterminer les poids équivalents des solides à l'aide de leurs poids spécifiques comme on le fait pour les corps gazeux (4). " Il nous reste à montrer pourquoi la solution de ce problème s'est fait attendre jusqu'en 1886, bien qu'elle paraisse comme une conséquence évidente des principes formulés depuis 1853.

§ 42. La raison du fait se trouve dans cette circonstance que, tout en proclamant l'universalité de la loi des volumes, nous croyions, conformément aux idées reçues sur les rapports de

volume des corps solides, que cette loi était subordonnée d'une manière quelconque à la forme cristalline. De cette façon, le volume des espèces solides ou liquides devrait être une grandeur variable au lieu d'avoir, comme pour les gaz et les vapeurs, une valeur constante. Gmelin énonce, dans son *Handbuch der Chemie*, comme principe général découlant de l'étude des volumes des corps solides, que les corps isomorphes ont des volumes atomiques égaux [1]. »

Otto [2] dit également, dans son savant mémoire sur ce sujet, que Dumas, dont les recherches ont été, avec celles de Leroyer, le point de départ de tous les travaux entrepris sur les relations entre les poids spécifiques et la composition chimique des corps solides, que l'égalité des volumes « dépend de la forme cristalline puisqu'elle n'existe que pour les espèces isomorphes. » Au sujet de la formule :

$$\frac{p}{d} = v,$$

il ajoute que « Dumas a démontré, le premier, l'égalité de v pour tous les groupes de corps reconnus isomorphes par Mitscherlich. » En

[1] T. I, p. 87 de l'édition de 1843.

[2] Otto. *Chemical Reports and Memoirs of the Cavendish Society*, 1848, p. 67.

parcourant la voie ouverte par ces travaux, les chimistes ont été conduits à étudier surtout les groupes de corps isomorphes ; le résultat de leurs études a contribué à fortifier la croyance dans le rôle déterminant attribué à la forme cristalline.

§ 43. C'était en vue de ces principes que nous avons écrit, en 1843, à propos de " quelques espèces alliées et isomorphes " que " H. Kopp, en divisant les poids équivalents admis pour ces corps par leur poids spécifique, a obtenu des nombres qui étaient identiques pour quelques-unes de ces espèces. Ces nombres représentent évidemment les volumes des équivalents, et, conformément à l'hypothèse atomique, ils sont censés représenter les volumes atomiques. " Nous disions encore, relativement aux travaux déjà publiés sur ce sujet: " ces résultats démontrent que les volumes calculés de cette façon, pour des espèces alliées et de forme cristalline semblable, sont généralement ou identiques, ou en relations assez simples entre elles. En comparant ensuite les valeurs de v dans les aluns, dans les orthophosphates et orthoarséniates de sodium hydratés, et en étudiant d'autres corps avec lesquels s'accordait la doctrine de Dumas sur l'égalité de

volumes dans les espèces isomorphes, nous avons conclu que « les soi-disant volumes atomiques des corps cristallisés exprimaient les volumes relatifs de leurs cristaux (4). » En somme, nous revenions à l'idée de Dumas d'après laquelle les corps isomorphes auraient des volumes identiques et les corps de forme cristalline quelconque des volumes différents. En 1855, nous avons eu plus d'un entretien sur ce sujet avec Dumas. Il avait lu et approuvé, puis discuté en détail, mes trois articles de 1853 et 1854; il expliquait alors, d'une manière ingénieuse, les exceptions à sa loi, au moyen du polymérisme.

§ 44. Nous avons compris, plus tard, bien que d'une manière imparfaite, que ces relations de volumes étaient soumises à une loi plus générale que celle de l'isomorphisme et quand l'essai de 1853 fut reproduit en 1874 dans nos *Chemical and Geological Essays*, nous avons ajouté, en note, à l'extrait cité plus haut sur les relations du volume et de la forme cristalline : « ce passage devrait être corrigé, mais je le laisse tel qu'il a été imprimé il y a vingt-un ans. » On remarquera encore qu'en reprenant ce sujet en 1867 nous avons dit :

« Les valeurs variables des équivalents empi-

riques des divers corps solides, ou bien les variations dans leurs volumes équivalents montrent qu'il existe dans ces espèces, de grandes différences dans le degré de condensation (10); » mais elles ne révèlent pas l'existence d'un rapport entre la forme cristalline et la grandeur de la condensation. La doctrine de Dumas et de ses adeptes ne nous détourna cependant pas de penser, avec d'autres chimistes, que la forme cristalline dépend de quelque manière, de la condensation.

Que l'égalité des valeurs de *v* dans les groupes isomorphes cache une relation des poids équivalents encore inconnue, c'est ce que prouvent les recherches de Graham sur la diffusion; recherches dont la portée n'avait pas été bien comprise alors par leur propre auteur. Nous reviendrons sur ces considérations dans le chapitre XII.

§ 45. Si l'on accepte la loi des volumes comme une loi générale et fondamentale à laquelle tous les corps se trouvent soumis, qu'ils soient gazeux, liquides ou solides, colloïdes ou cristallins, on pourra résoudre le grand problème posé par nous en 1853 (§ 41) par l'étude de la transformation de l'eau en vapeur et de celle-ci en eau. Cette dernière n'est que la transformation

de la vapeur, H^2O, en un corps liquide polymérisé qui, à son maximum de densité, sert d'unité de poids spécifique pour tous les liquides et les solides. D'après un calcul bien connu (voir le *Traité élémentaire de physique* de Ganot), fait en vue de comparer la densité de la vapeur avec celle de l'air et celle de l'eau, le rapport des poids de volumes égaux de vapeur à 100° et sous 0m,760 de pression, et de l'eau à 0°, serait 1 : 1698. Les poids de volumes égaux d'air et d'eau à 0° sont entre eux comme 1 : 773 ; mais ceux de l'air à 100° et de l'eau à 0°, comme 0,73178 : 773. La densité de la vapeur à 100° et sous 0,760 de pression, comparée à celle de l'air dans les mêmes conditions, donnant 0,6225 : 1, il s'ensuit que le rapport des poids de volumes égaux de vapeur à 100° et d'eau à 0° est comme $0,73178 \times 0,6225 : 773 = 0,4555 : 773 = 1 : 1698$.

§ 46. On peut résoudre cette question plus directement si l'on calcule le poids spécifique de la vapeur en partant de celui de l'hydrogène. Regnault trouva, pour le poids d'un litre d'hydrogène sous la latitude de Paris, à 0° et sous 0m,760 de pression, 0gr,089578 ; qui deviendrait 0gr,065572 à 100° en tenant compte de la dilatation. Si nous prenons 16 pour l'équivalent de l'oxygène, nous aurons, pour le poids d'un litre

de vapeur, H^2O, à 100° et sous $0^m,760$, $0^{gr},590148$, et, en divisant le poids d'un litre d'eau à 4° = 1000 gr., par ce nombre, on obtient 1694,49. Mais si nous prenons pour l'oxygène le nombre 15,96 (donné par Stas), nous aurons, pour le poids d'un litre de vapeur à 100° et $0^m,760$, $0^{gr},58894$, et finalement : 1697,96; or comme l'eau à 0° a un poids spécifique de 0,99987 (Rosetti), le rapport entre la vapeur à 100° et $0^m,760$ et l'eau à 0° devient donc 1 : 1697,74.

La concordance entre ce rapport et le précédent (1 : 1698) est telle que nous pouvons prendre cette expression comme représentant le rapport véritable.

Mais, pour déterminer le degré de la condensation dans le passage de la vapeur à l'état d'eau, nous devons prendre le poids spécifique de ce liquide à la température de la condensation, 100° ; et celui-ci, d'après Kopp, est 0,95878.

$$1,00000 : 0,95878 = 1698 : x$$
$$\text{d'où } x = 1628,04$$

Cette expression représente le nombre de volumes de vapeur, à 100° et $0,^m760$, qui se condensent en un volume d'eau à la même température. Si l'on prend le poids du litre d'hydro-

gène, à la température et à la pression normales de 0° et 0,^{m}760, savoir 0,^{gr}089578, pour unité dans le calcul des poids équivalents, celui du litre de vapeur d'eau ramené également à la température et à la pression normales ($H^2O = 17,96$), sera 0,^{gr}8044. En comparant celui-ci avec 958,^{gr}78, poids d'un litre d'eau à 100° (température de sa formation sous 0,^{m}760), on a :

$$0,8044 : 958,78 = 1 : x$$
$$\text{d'où } x = 1191,9.$$

L'eau contient donc, par volume, à peu près 1192 volumes de vapeur d'eau à la température et à la pression normales, ce qui donne pour son équivalent 1192 $H^2O = 21408$. En faisant le calcul directement au moyen du poids de l'hydrogène, comme ci-dessus, on a :

$$0,089578 : 958,78 = 2 : x$$
$$\text{d'où } x = 21406,06$$

Devant l'incertitude qui règne encore sur le poids exact de l'oxygène, l'hydrogène étant pris pour unité, on peut se servir du nombre 21400 comme poids intégral de l'eau [1], dont la densité à 4° sert d'unité de poids spécifique pour les liquides et les solides. La glace est

[1] Dans la première note que nous avons publiée sur ce sujet dans — Science, en septembre 1886, aussi bien que dans notre *Mineral Physiology and Physiography*, — p. XVII, et dans la

peut-être 1094 (H^2O) = 19648 ; elle correspond au poids spécifique 0,9181.

En 1885, lorsque le problème de la détermination des poids équivalents des corps liquides et solides n'était pas encore résolu, nous avons montré que le poids de certains corps solides tels que les sels des cobalto-ammoniaques et les polytungstates devait être plusieurs milliers

première édition de ce volume, les poids de l'eau-vapeur et de l'hydrogène à 100° et 0,^{m}760 ont été comparés avec celui de l'eau à la même température, de sorte que l'on a pris, par inadvertance, le nombre 1628 comme coëfficient de condensation de l'eau, et, posant H^2O|= 17,9633, nous avons trouvé 1628 H^2O = 29244 pour la formule et le poids intégral de l'eau. Dans un autre article intitulé : Chemical Integration, paru dans l'*American Journal of Science*, en août 1887, nous avons cependant dit qu'on devrait « prendre l'hydrogène pour *unité* des poids spécifiques des gaz et des vapeurs à 0° et sous 0^m,760, au lieu de l'air atmosphérique, puisqu'on rapporte les poids équivalents de tous les corps à l'hydrogène, et qu'en comparant la densité des corps liquides et solides avec celle des corps gazeux, tels que l'anhydride carbonique, l'eau-vapeur, ou enfin l'hydrogène H^2, on obtiendrait le poids spécifique de tous les corps, même fixes, rapporté à l'hydrogène. » Plus tard, dans un article intitulé : Integral Weights in Chemistry (L. E. a. D. *Philosophical Magazine*, Octobre 1887), nous avons dit que si l'on prend pour unité de volumes le litre de gaz hydrogène à 0° et 0,^{m}760, le poids d'un litre d'un autre gaz ou d'une vapeur, à la même température et pression, sera son poids intégral. De la même manière, le poids intégral d'un corps liquide est le poids du même volume pris à son point d'ébullition sous la pression de 0,^{m}760 ; tandis que pour les corps solides, c'est le poids du même volume à la plus haute température que ces corps peuvent atteindre sans changer d'état.... Les poids obtenus de cette manière pour des volumes égaux des divers corps liquides et solides, comme pour les corps gazeux, expriment évidemment les poids spécifiques de ces espèces, celui de l'hydrogène étant pris pour unité (H^2 = 2) à la température et à la pression normales. Ils donnent en même temps le poids intégral de ces corps.

de fois plus grand que celui de l'hydrogène (§ 26) ; le volume équivalent de ces corps devait prendre aussi une valeur adéquate à ce poids. En tenant compte ensuite de ce que nous avons désigné, conformément à l'hypothèse atomique, sous le nom d'unité de poids et d'unité de volume en chimie (§ 48), et qu'on représente par *p* et *v*, nous avons dit : « Les rapports de ces unités de poids et de volume à la molécule qui en dérive nous sont également inconnus. Mais cette molécule a, dans notre hypothèse, un volume constant dont la grandeur est encore indéterminée et qui, pour autant que l'on sache, ne pourra être connue qu'en prenant pour sa propre unité le nombre correspondant à la plus grande valeur trouvée pour *v*. La véritable unité de volume moléculaire sera probablement un multiple de ce nombre (**16**). »

CHAPITRE X.

LES MÉTAMORPHOSES EN CHIMIE.

§ 47. On peut définir, d'une manière générale, l'acte chimique comme étant la production de nouvelles espèces chimiques, soit par l'identification, soit par la différenciation, ou, comme nous l'avons déjà dit, par une condensation intrinsèque; ces opérations peuvent être *homogènes* ou *hétérogènes* : dans une condensation intrinsèque hétérogène, on a l'union de deux espèces de composition différente ; dans la condensation intrinsèque hétérogène, une espèce donnée forme deux espèces nouvelles en se divisant.

Nous avons nommé métagenèse (voir chap. II) cette formation d'espèces ayant une composition centésimale différant de celle des espèces primitives. Dans les transformations chimiques homogènes, au contraire, il y a production d'espèces nouvelles par suite de la condensation chimique des espèces élémentaires, ou des corps composés ayant une même composition centésimale. L'inverse se produit dans la transformation homogène d'espèces composées de la

sorte. Ces changements chimiques homogènes constituent ce que nous avons nommé la *métamorphose chimique*: ils embrassent la polymérisation et la dépolymérisation. Les chimistes les ont étudiés depuis longtemps aussi bien dans les espèces élémentaires que dans les corps hydrocarbonés (§ 5); mais leur importance est telle que nous devons les soumettre à une discussion spéciale.

§ 48. Nous avons déjà dit que les corps dérivant des gaz ou des vapeurs, par liquéfaction ou solidification, doivent être regardés comme des espèces distinctes et polymères résultant d'une condensation intrinsèque homogène. La volatilisation de ces espèces liquides ou solides est, au contraire, une dilatation intrinsèque homogène. On a déterminé le poids équivalent, au moyen de la densité de leur vapeur, pour tous les corps dits : *volatils sans décomposition*, c'est-à-dire pour ceux qui peuvent être convertis en vapeur sans différenciation hétérogène ou encore, pour ceux qui forment des corps plus simples ayant la même composition *centésimale*. On peut calculer immédiatement le coëfficient de condensation d'espèces liquides et solides semblables, en comparant leur densité dans ces états à celle de l'état gazeux, comme

nous l'avons montré dans le cas de la vapeur d'eau, de l'eau et de la glace.

Si nous avons pourtant affaire à des espèces trop peu volatiles pour se prêter à une détermination de densité de vapeur, ou bien à des corps qui éprouvent une désagrégation hétérogène par la chaleur, comme les sucres, la chaux carbonatée et les silicates hydratés, on prend pour unité de polymérisation celle que fournit la densité de vapeur, comme c'est le cas pour l'eau, le chlorure mercurique et le soufre ou bien celle qui correspond à la formule la plus simple qui découle de l'analyse chimique. Ou bien encore, pour faciliter le calcul, nous pouvons prendre, pour unité, dans le cas des oxydes et des silicates, une valeur correspondant à $H = 1$ ou à $O = 8$. L'unité, pour la silice, devient alors $SiO^2 = 60 : 4 = 15$ et pour le silicate de magnésium : $MgSiO^4 = 140 : 8 = 17{,}5$. Nous nous sommes servi de ces poids-unités dans notre étude sur *A Natural System in Mineralogy* (16), où ils sont représentés dans les tables par P ; tandis que les valeurs obtenues en divisant ces nombres par les poids spécifiques ont été regardés comme désignant les volumes de ces unités (unités volumes) et représentés par V.

Cependant, en présence des formules com-

pliquées et des poids équivalents élevés auxquels conduisent les analyses chimiques de beaucoup d'espèces (voir le chapitre VI), il faut nécessairement admettre que les véritables unités de polymérisation de ces espèces non-volatiles devraient être bien plus grandes que ces unités hypothétiques.

§ 49. Nous sommes conduits à des conclusions analogues par l'étude des phénomènes de métamorphoses qui se passent dans certains corps hydrocarbonés, notamment dans les aldéhydes et les essences de térébenthine. On se rappellera que l'aldéhyde acétique normale, bouillant à 21° et possédant une densité de vapeur correspondant à la formule $C^2 H^4 O$ ou un poids spécifique de 0,800, se transforme facilement, à la température ordinaire, par l'action de petites quantités d'acide chlorhydrique, avec un dégagement considérable de chaleur, en paraldéhyde de densité 0,998, bouillant à 124°, cristallisant à 10° et de formule $(C^2H^4O)^3$ d'après sa densité de vapeur. Les mêmes réactifs transforment l'aldéhyde, à basse température, en une autre modification, *la métaldéhyde* qui est encore cristalline à 100° et qui se volatilise sans fondre à une température plus élevée. La densité de vapeur de cette métaldéhyde ne peut être

déterminée par suite de la rapidité avec laquelle cette substance se transforme de nouveau en aldéhyde normale à une température élevée.

Le chloral (C^2Cl^3HO) se transforme de la même manière, en une substance blanche insoluble, le métachloral, de poids équivalent inconnu, qui donne à 180° la vapeur du chloral normal bouillant à 95°. L'aldéhyde méthylique est bien plus remarquable encore, sous ce rapport: gazeuse et soluble dans l'eau à la température ordinaire répondant alors à la formule CH^2O d'après sa densité de vapeur, elle se transforme spontanément en un polymère solide, insoluble. Celui-ci, volatil à 100°, fond à 152° et sa vapeur, qui est peut-être $(CH^2O)^3$, se transforme, à une température plus élevée, en aldéhyde normale; celle-ci se polymérise de nouveau par le refroidissement. Voilà donc un exemple de deux substances de même composition centésimale, l'une gazeuse et soluble dans l'eau et l'autre solide, insoluble, qui peuvent se transformer, alternativement, l'une dans l'autre.

§ 50. On a reconnu depuis longtemps parmi les essences de térébenthine, un nombre considérable d'espèces chimiques qui, bien que possédant la même composition centésimale, diffèrent beaucoup, non seulement par leurs

propriétés chimiques, optiques, ou par leur état d'agrégation à la température ordinaire, mais encore par leur poids spécifique et leur point d'ébullition. La plupart de ces corps se trouvent dans la nature; les autres sont obtenus par les transformations de l'essence de térébenthine française ou américaine. Celle-ci, de formule $C^{10}H^{16}$, se modifie facilement par la chaleur et par l'action de beaucoup de réactifs, en fournissant un grand nombre d'espèces nouvelles. Plusieurs de celles-ci appartiennent (comme les différentes essences naturelles) à la classe des terpènes, qui comprend différents groupes ayant la même formule que la précédente. Au nombre de ces terpènes naturelles ou artificielles on compte les pinènes liquides bouillant à 160° environ ; les camphènes dont le point d'ébullition est le même, mais qui sont encore solides et cristallins à 50°, et les limonènes, liquides bouillant à 175°-177°, ainsi que d'autres groupes qui comprennent chacun des variétés, ou des sous-espèces, différant entre elles par leurs propriétés chimiques et optiques. A côté de ces terpènes véritables, il y a encore les sesquiterpènes ($C^{15}H^{24}$) bouillant de 250° à 260°; le diterpène ou colophène ($C^{20}H^{32}$) bouillant à 300° et les polyterpènes de composition encore inconnue, bouillant au-dessus de 360°.

§ 51. Quand on fait passer la vapeur de l'essence de térébenthine à travers un tube chauffé au rouge sombre, on trouve, parmi les produits de la condensation, outre les divers terpènes et le colophène, une proportion considérable d'un liquide très volatil bouillant entre 37° et 40°, ayant une densité de vapeur correspondant à $C^5 H^8$, c'est-à-dire à un hemi-terpène. On l'a désigné par le mot *pentine* ; il est probablement identique à l'*isoprène* et au *valérylène*.

A côté de ces métamorphoses ou transformations homogènes, produites par l'action de la chaleur, une partie de l'essence de térébenthine subit en même temps une différenciation hétérogène donnant lieu à un homologue de la pentine, savoir la heptine ($C^{17} H^{12}$) et probablement aussi de l'hexine ainsi que des hydrocarbures de la série aromatique et des substances gazeuses.

Lorsque l'on chauffe de la pentine, dans des tubes scellés, à 280°, elle subit une polymérisation partielle, une partie se transforme en une sorte de terpine mêlée d'un peu de colophène.

Si on la chauffe dans des vases ouverts, la transformation de ce liquide volatil en espèces moins volatiles provoque une élévation de tem-

pérature suffisante pour que l'opération se termine souvent par une explosion. On observe aussi une élévation de température pendant la polymérisation rapide de l'aldéhyde, ainsi que pendant celle de l'essence de térébenthine ordinaire que provoque le contact de l'acide sulfurique ou d'une faible quantité de fluorure de bore (¹). M. Wallach, qui a étudié récemment les diverses essences de térébenthine ainsi que les produits de la polymérisation de la pentine et des terpènes, les regarde comme des pentines ($C^5 H^8$), des dipentines, $C^{10} H^{16}$, comprenant les divers terpènes, des tripentines, $C^{15} H^{24}$ et les tétrapentines ou colophènes ($C^{20} H^{32}$). Il y a de plus les polymères plus élevés, de composition inconnue, comprenant les soi-disant métaterpènes. Le poids spécifique de la pentine est environ 0,680, celui des terpènes est variable, mais il ne s'éloigne pas beaucoup de 0,850 et celui des polymères plus élevés varie de 0,920 à 1,00 et au delà.

§ 52. Le dégagement de chaleur qui accompagne la polymérisation de l'aldéhyde, de la

(¹) *Dictionary of Chemistry* de WATT : article Turpentine Oil; les articles d'Armstrong et Tilden dans le *Journal of the chemical Society*, t. 35 et 45, et enfin WALLACH, *Liebigs Annalen* t. CCXXVII, p. 277.

pentine et de l'essence de térébenthine est analogue à l'incandescence provoquée par les changements intérieurs qui se produisent quand divers corps amorphes sont chauffés au rouge sombre et qu'ils acquièrent alors, suivant l'expression de Gmelin, « un plus grand poids spécifique, une plus grande dureté, tout en perdant leur solubilité. » Cette incandescence se remarque dans les oxydes titanique, tantalique, molybdique, zirconique, chromique, ferrique, dans le pyrophosphate de magnésium, dans quelques antimoniates et arséniates artificiels, comme dans certaines espèces minérales comme l'euxénite, la gadolinite et l'albanite. Scheerer qualifie ces espèces de pyrognomiques; il lui paraît évident que la guangue granitique dans laquelle on les trouve, n'a pas été formée à une température très élevée.

§ 53. Nous avons déjà rappelé que la question de la métamorphose dans les corps élémentaires avait été discutée par nous en 1848 (§ 5). Pour le soufre et sa vapeur triplement condensée à laquelle il a été fait allusion alors, on sait que celle-ci prend une densité normale à des températures voisines de 1000°, comme Bineau l'a démontré en 1869. Nous retrouvons un fait

(1) Voir GMELIN : *Handbuch der Chemie,* ainsi que la *Mineral Physiology* de l'auteur, p. 96.

semblable dans la paraldéhyde et la métaldéhyde, qui se changent facilement en aldéhyde, ainsi que dans l'essence de térébenthine qui peut être distillée mais qui, à une température élevée, devient de la pentine $C^5 H^8$; celle-ci, comme nous l'avons vu, repasse facilement à l'état de $C^{10} H^{16}$ ou de polymères plus élevés.

On ne peut déterminer *a priori* l'effet d'une température donnée sur une vapeur quelconque. Tandis que le soufre et l'essence de térébenthine se volatilisent à l'état polymérisé pour subir une dissociation homogène à des températures plus élevées, la vapeur d'eau a une densité *normale* dès sa formation et elle éprouve une dissociation hétérogène à une température beaucoup plus élevée en se réduisant alors en hydrogène et en oxygène. Il y a sans doute d'autres polymères gazeux qui peuvent exister, comme le soufre S^6 et la dipentine $(C^5 H^8)^2$, entre certaines limites de température et de pression. Les travaux de Cagniard de la Tour, de Drion et d'Andrews, sur la volatilisation des liquides,sont très importants sous ce rapport ; ils nous montrent le polymérisme dans des vapeurs sous forte pression, tandis qu'une condensation homogène ultérieure donne lieu à des températures plus basses, à la formation de corps

solides ou liquides plus ou moins stables sous la pression atmosphérique ordinaire. On trouvera plus loin la discussion détaillée de la question des vapeurs denses : §§ 114-123.

§ 54. Le même corps gazeux peut former deux ou plusieurs espèces liquides ou solides de divers degrés de densité et de stabilité, c'est ce que prouvent les différences dans les points d'ébullition. L'étude des terpènes ou dipentines, liquides et solides, qui diffèrent à la fois de la pentine (monopentine) de la tripentine et de la tétrapentine et qui représentent divers liquides polymères de $(C^5H^8)^2$ fournit un exemple de ce fait. On observe un cas analogue dans les deux alcools amyliques qui se trouvent associés dans les produits de la fermentation; ils se distinguent, à la fois, par des différences optiques qu'ils transmettent aux acides valériques qui en dérivent, ainsi que par certaines différences chimiques. Les diverses dipentines peuvent être comparées à la glace et à l'eau. Celle-ci est un liquide d'une densité d'environ 1,000 même à — 10°, dans des conditions favorables, mais alors elle peut se transformer facilement en glace de densité 0,917. De même nous pouvons avoir, à la température ordinaire, du phosphore liquide, instable, de densité 1,77, du phosphore solide

incolore de densité 1,82 et le phosphore rouge métalloïde de densité 2,35. Toutes ces espèces se transforment, par la chaleur, dans la même vapeur élémentaire tout comme l'eau et la glace peuvent passer à l'état de vapeur normale.

§ 55. L'étain fournit un exemple remarquable de métamorphose parmi les corps simples. D'après Fritzsche, Oudemans, Schertel et Richards (1), il passe, sous l'influence d'un froid intense, de l'état de métal blanc, malléable, de densité 7,30 à l'état d'un corps gris, cassant, cristallin, de densité beaucoup plus faible. Cette transformation ne s'accomplit pas seulement dans un bloc d'étain pur, mais encore, comme Richards l'a observé, dans des lingots renfermant 2,5 % de mercure. Elle s'étend successivement dans ce dernier cas à une température d'environ — 18°, à partir de certains centres, de manière à gagner tout le barreau au bout de peu de semaines.

Le métal a alors une texture radiée et ressemble au sulfure d'antimoine.

Richards lui trouva une densité de 6,175, celle des blocs non transformés était 7,387. D'autres observateurs mentionnent la densité 6,0 et même 5,8 pour cette espèce d'étain. Son

(1) WATT's *Dictionnary of Chemistry*, 3e Supplément et *Transactions Américan Institute of Mining Engineers*, *XI*, p. 221.

instabilité rend la détermination de la densité difficile, car la matière grise et cassante se transforme facilement en étain blanc, de densité ordinaire, par la pression, par le choc ou par l'immersion dans l'eau chaude. L'étain gris jouit aussi d'autres propriétés électriques au contact des acides et des liquides alcalins que l'étain ordinaire.

La métamorphose de l'étain peut être comparée à celle de l'eau en glace sous l'influence du froid, ou bien à celle de l'arragonite en calcite par la chaleur. Dans chaque cas on a une métamorphose d'un corps plus dense en un autre moins dense. Il n'est pas impossible que des changements d'état semblables à ceux-ci ne se produisent dans d'autres corps. On pourrait s'expliquer alors la facilité avec laquelle, dit-on, le fer se brise quand il est exposé à de fortes gelées.

§ 56. Nous avons déjà émis l'idée, en 1848 (§ 5), en parlant de la vapeur de soufre que l'on connaissait alors seulement sous une forme triplement condensée (qui fut comparée à SOO), que l'ozone pouvait bien être une variété d'oxygène condensée de la même manière. Nous savons aujourd'hui cependant que l'ozone, bien que résultant d'une condensation de l'oxygène,

est *une et demi fois* et non *trois fois* plus dense que l'oxygène normal. En prenant H^2 pour unité de volume, nous avons S^2 pour la vapeur de soufre normale et S^6 pour des températures supérieures à 500°. Alors, si l'oxygène normal est O^2, l'ozone sera O^3 et non O^6. De même la vapeur d'iode I^2 se transforme en grande partie en I à une température voisine de 1500°; sa densité étant alors la moitié de celle de la vapeur d'iode normale. Une modification semblable, bien que moins complète, s'accomplit aussi, à des températures élevées, dans le brome et le chlore.

Les vapeurs de ces corps élémentaires subissent donc, à une température élevée, une dissociation homogène rappelant celle de la vapeur de la dipentine en pentine.

§ 57. Toutes ces transformations sont autant d'exemples prouvant que la loi de la dissociation par la chaleur s'applique également aux corps simples et aux corps composés, et même comme nous l'avons enseigné en 1867, qu'elle paraît une loi générale régissant aussi la chimie des corps célestes. Si, à la vérité, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène ne peuvent être dissociés dans nos laboratoires, il est possible qu'il n'en soit plus de même dans le soleil. L'élément encore

inconnu et apparemment de très faible densité, qui donne la raie 1474 dans l'analyse spectrale de la chromosphère du soleil, pourrait bien être, comme nous l'avons dit en 1874, une espèce de matière plus simple que celles connues jusqu'à présent sur notre planète, sinon le corps primordial dont tous les autres dérivent (chapitre III).

Il n'est pas impossible que la faculté de la flamme ou de l'étincelle électrique, de déterminer l'union subite du chlore, ou de l'oxygène avec l'hydrogène, ne soit due à la transformation momentanée, sous l'influence de la chaleur intense, de ces gaz en espèces plus simples, de manière que l'on a, dans l'opération chimique qui s'ensuit, une union d'éléments jusqu'à présent inconnus.

§ 58. Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible de prévoir comment se fera la dépolymérisation d'une espèce quelconque : si elle aura lieu en une fois comme c'est le cas pour l'eau, les alcools et la plupart des liquides, au moins sous la pression ordinaire, ou si elle se fera par degrés successifs comme pour le soufre, l'iode, et les polymères gazeux de la pentine et de l'aldéhyde. Par conséquent, quand nous avons affaire à des corps non susceptibles

de subir une métamorphose par volatilisation intégrale, nous ne pouvons savoir s'il nous faut compter sur la formule la plus simple de ces substances, ou sur un multiple de celle-ci. Si nous ne connaissions l'existence de la monopentine et de ses polymères la dipentine, la tripentine et la tétrapentine, nous ne serions pas en état d'écrire la formule de l'espèce solide, le camphène, ou de celles des liquides, l'isophrène, la pinène, la limonène et la colophène, bien que les poids équivalents de ces corps nous soient connus au moyen de leur densité de vapeur. En d'autres termes, nous ne pourrions déterminer si la substance primitive qui a produit ces corps solides et liquides par polymérisation est, dans un cas déterminé, C^5H^8, $C^{10}H^{16}$, $C^{15}H^{24}$ ou $C^{20}H^{32}$. De même on peut se demander si l'unité chimique pour le soufre cristallisé est le soufre diade $S = 32$ ou bien le soufre hexade $S^3 = 96$. Cependant la connaissance de ces nombres est nécessaire dans tous les cas, pour fixer le coefficient de condensation des espèces liquides et solides.

§ 59. Pour résumer ce que nous avons dit de la métamorphose et de ses relations avec la métagenèse, nous pouvons répéter que les systèmes des formules dites rationnelles et les

types chimiques, ne servent qu'à exprimer les faits connus relativement à la généalogie des espèces comme nous l'apprend la métagénèse. Celle-ci précède la métamorphose qui transforme, par une condensation homogène, les espèces plus simples, ou normales, en polymères de poids équivalent plus élevé. Les espèces condensées manifestent, ainsi qu'on l'a déjà dit, une résistance d'autant plus grande aux actions chimiques que la condensation est plus forte; c'est ce qu'on peut observer par la diminution de la volatilité, de la fusibilité, de la solubilité non moins que par l'augmentation de la dureté. L'anhydride carbonique CO^2 est un gaz; il ne fournit des polymères liquides ou solides que dans des conditions exceptionnelles: ceux-ci se dépolymérisent rapidement sous la pression et à la température ordinaires, tandis que l'anhydride silicique $Si\,O^2$ n'est connu que dans ses formes solides, cristallines, ou colloïdales, bien qu'à des températures très élevées il prenne probablement la forme gazeuse de l'anhydride normal [1].

[1] Dans une expérience que nous avons faite, en septembre 1885, au moyen du foyer électrique de M. M. Cowles, nous avons fait passer le courant d'une machine dynamo-électrique de trente chevaux-vapeur, par une colonne horizontale formée de charbon mêlé à du sable quartzeux. Une partie de celui-ci fut réduit à l'état

§ 60. Beaucoup de corps composés restent dissous un temps plus ou moins long avant de se précipiter à l'état insoluble quand on les forme, par double décomposition, au sein de l'eau. Le temps qui s'écoule jusqu'à la formation du précipité, par exemple dans le cas du phosphate ammoniaco-magnésien, du sulfate de strontium, du gypse, est celui que demande la conversion de l'espèce soluble en un polymère insoluble. Théoriquement, toutes les espèces peuvent exister dans un état soluble, et c'est cet état qui constitue l'*état naissant des corps*. Les oxydes ordinairement insolubles, tels que la silice, l'alumine, l'oxyde de fer, peuvent cristalliser dans nos laboratoires au sein des dissolutions aqueuses ; ceci nous porte à croire que ces espèces minérales, telles qu'on les trouve dans la nature, ont été déposées au sein de l'eau. Les formes très solubles de la silice, des oxydes de titane, d'étain, de tungstène, de fer, de chrome, d'alumine, étudiées par Graham, en sont des exemples bien connus. Pour des raisons tirées de la

de silicium, une autre plus considérable s'est fondue, et une troisième partie avait pris une forme ressemblant à la chalcédoine, adhérant au couvercle du fourneau et provenant apparemment d'une volatilisation de la silice : Voir *Chemical News*, for Nov. 1885, pp. 235-236.

géologie ([1]), on doit admettre également que les silicates naturels, les sulfures, etc., qui se rencontrent cristallisés dans les filons, se sont formés dans des conditions semblables, c'est-à-dire en solution aqueuse. Nous avons touché cette question en 1872 quand nous avons dit : « On trouvera probablement un jour que pour la plupart des composés oxygénés dits insolubles il existe des modifications solubles dans l'eau. » La tendance de la plupart des espèces normales de se transformer en espèces condensées et polymères, est un fait d'une importance capitale en chimie.

([1]) *Chemical and Geological Essays*, p. 223, *note*.

CHAPITRE XI.

LA LOI DES DENSITÉS.

§ 61. L'importance de la question soulevée dans le chapitre précédent (§ 58), sera mieux comprise si nous faisons l'examen des densités de quelques espèces solides bien connues, par exemple, des minéraux désignés sous le nom de spath calcaire ou de calcite, et formés de carbonate de calcium. En calculant, dans le chapitre IX, le poids équivalent de l'eau, nous avons pris pour l'oxygène le nombre 15,96 au lieu de 16,00. Cette correction donne, pour l'eau, dans laquelle l'oxygène entre pour une si forte part, une différence notable : on obtient, pour 1192 (H^2O), une valeur de 21408 au lieu de 21456; cependant pour des raisons déjà indiquées (§ 46), nous avons pris pour nos calculs le chiffre 21400. Dans les corps où l'oxygène entre pour une plus faible proportion, la différence est moins sensible. Ainsi le carbonate de calcium, qui a 100 pour poids équivalent quand O = 16 donne 99,88 quand O = 15,96.

§ 62. La densité de la calcite étant : 2,730 (l'eau = 1), et le poids intégral de l'eau étant 21400, on aura pour celui de la calcite :

$$1,000 : 2,730 = 21400 : x = 58422.$$

En divisant le poids intégral trouvé de cette manière par le poids équivalent mentionné d'abord, ou 100, on aura, pour le coefficient de condensation, 584,22, ou en nombre rond, $584CaCO_3 = 58400$. Si l'on prend cependant le nombre 99,88, pour poids équivalent, on aura pour le poids intégral 58330. Mais comme le poids spécifique est proportionnel au poids équivalent, nous avons, pour les deux valeurs, respectivement les poids spécifiques suivants :

$$21400 : 58400 = 1 : x = 2,7290$$
$$21400 : 58330 = 1 : x = 2,7257$$

La faible différence d'environ 0,0033 dans le calcul de ces poids spécifiques de la calcite, qui contient cependant environ la moitié de son poids d'oxygène, rentre dans les limites des erreurs commises dans la détermination des poids spécifiques des corps solides. On se servira donc des poids équivalents calculés pour O = 16 dans l'étude de la densité des divers oxydes et silicates naturels qui contiennent, pour la plupart, moins d'oxygène que la chaux carbonatée.

§ 63. Tandis que la densité d'un gaz ou d'une

vapeur, est constante, la température et la pression ne changeant pas, on observe des différences plus ou moins grandes dans la densité de beaucoup de corps solides ou liquides bien que la composition centésimale reste la même. C'est ce que l'on voit en comparant le poids spécifique des différentes variétés de phosphore, d'étain, d'aldéhyde, de terpène, de la glace et de l'eau, du quartz et de la tridymite, de l'arragonite et de la calcite et même de diverses calcites entre elles. Ces différences de densité sont évidemment liées à une condensation plus ou moins grande, ou, en d'autres termes, à une polymérisation.

Nous avons toujours insisté sur ces différences de poids spécifiques entre des espèces étroitement alliées, mais on ne leur a pas encore prêté l'attention qu'elles méritent; tant que l'on n'a pas, cependant, une idée claire de la grandeur de la condensation et des poids équivalents élevés qui en sont la conséquence, aussi bien que de leurs relations avec les poids spécifiques respectifs, il est impossible de reconnaître la véritable signification de ces variations dans les poids spécifiques.

§ 64. Il y a maintenant près d'un demi-siècle que Breithaupt distinguait, parmi les carbo-

nates de calcium rhomboédriques, de nombreuses espèces et sous-espèces, caractérisées non seulement par des valeurs différentes de leurs angles, par leur éclat, leur clivage, et d'autres propriétés, mais par leur dureté et leur poids spécifique. En renvoyant, pour les détails, au second volume du *Handbuch der Mineralogie von Breithaupt* (1841), nous pourrons nous borner à mentionner ici les noms et les poids spécifiques des espèces et sous-espèces de carbonate de calcium qui s'y trouvent décrits:

Carbonites archigonius.	
Sub-species C. a. levis	2,690-2,710
» C. a. ponderosus . .	2,734-2,754
Carbonites paroicus	2,652-2,678
Carbonites eugnosticus.	
Sub-species. C. c. epithematicus. .	2,700-2,708
» C. c. mediocris . . .	2,716-2,720
» C. c. hypothematicus .	2,720-2,730
Carbonites diamesus.	
Sub-species. C. d. polymorphus . .	2,707-2,714
» C. d. mediocris. . .	2,721-2,727
» C. d. syngeneticus . .	2,732-2,749
Carbonites meroxenus	2,689-2,705
Carbonites haplotypicus	2,728-2,729
Carbonites melleus	2,695-2,697

De tous ceux-ci le *Carbonites diamesus* est de beaucoup le plus abondant et le plus répandu. La dureté de ces calcites varie de 4 $^1/_2$ et de 4 à 3 $^3/_4$ dans l'échelle de Breithaupt, les plus lourds étant les plus durs: les densités sont comprises entre 2,652 et 2,754.

§ 65. Si nous revenons à la loi des densités exposée plus haut en prenant $CaCo^3 = 99,88$, nous arrivons pour des calcites de différentes condensations, ainsi que pour l'arragonite, aux densités dont il est fait mention dans la table suivante.

On le voit, tandis que le *Carbonites paroicus* de Breithaupt correspond, par sa densité, environ à 572 ($Ca\,CO^3$ ou 576 ($Ca\,CO^3$), le *Carbonites archigonius*, sub-species *a. ponderosus*, conduit à 588 ($Ca\,CO^3$), les autres calcites donnent des valeurs intermédiaires; tandis que 680 ($Ca\,CO^3$) s'accorde très bien avec la densité de l'arragonite, dont Breithaupt faisait un genre à part renfermant deux espèces : *Holoëdrites haplotypicus* et *H. alloprismaticus*.

572 ($Ca\,CO^3$)	2,670
576 ($Ca\,CO^3$)	2,688
580 ($Ca\,CO^3$)	2,707
584 ($Ca\,CO^3$)	2,726
588 ($Ca\,CO^3$)	2,744
630 ($Ca\,CO^3$)	2,940

§ 66. La question revient ici à la grandeur de l'unité de polymérisation dans ces divers carbonates de calcium dont les densités varient de 2,652 à 2,940. Dans le cas de l'aldéhyde acétique et de ses produits de métamorphose, nous

pouvons savoir, à l'aide des densités de vapeur, que nous avons affaire à C^2H^4O ou bien à $(C^2H^4O)^3$, d'autre part, dans le groupe des térébenthines, nous avons une unité de C^5H^8 dans la vapeur de la pentine, tandis que les diverses terpènes solides et liquides de poids spécifiques et de densités différentes sont aussi des produits de condensation de la vapeur (C^5H^8). Nous avons encore pour nous aider dans l'étude de ces corps, les points d'ébullition et de fusion. Mais quand nous avons affaire à des corps non volatils, comme la chaux carbonatée, ces caractères nous font défaut et nous ne pouvons plus dire si, dans les calcites, l'unité est $Ca\,CO^3$ ou bien un multiple par 2, 4 ou 8; en un mot, si la formule de la calcite de densité 2,688 doit être écrite 576 $(Ca\,CO^3)$, 288 $(Ca^2C^2O^6)$, 144 $(C^4Ca^4O^{12})$ ou 72 $(C^8Ca^8O^{24})$. Si l'on pouvait constater des intervalles bien marqués dans la densité des diverses calcites, correspondant à certains multiples de $Ca\,CO^3$, nous posséderions les éléments nécessaires pour la solution du problème. Mais nous pouvons conclure de l'absence de ces intervalles, à l'existence probable de mélanges d'espèces isomorphes qui donnent lieu à la formation de calcites de densités intermédiaires. Cette influence, qui a

été reconnue clairement en minéralogie par Von Waltershausen, en 1853, et par nous-même, d'une manière indépendante et plus complète en 1854 (6), a de l'importance entre les limites indiquées alors. Il est pourtant à remarquer que Tschermak, qui a adopté cette idée quelques années plus tard, paraît l'avoir mal comprise ([1]).

§ 67. On remarquera que dans l'équation $\frac{p}{d} = v$, la valeur de p est tirée directement, pour tous les corps gazeux ou volatils, de la densité de vapeur ; elle représente donc le poids spécifique de ces espèces par rapport à l'hydrogène ($H^2 = 2$) tandis que pour les espèces non-volatiles, on fixe ces valeurs d'une manière tout à fait arbitraire. Par exemple, on trouve $p = 44$ ($O = 16$) pour l'anhydride carbonique CO^2 qui est un gaz ; tandis que pour SiO^2 qui est connu seulement à l'état solide, dense, polymérisé, du quartz ou de la tridymite, on prend $p = 60$ qui serait le poids équivalent de l'anhydride silicique gazeux inconnu. De même on prend la formule $Ca\,CO^3$ pour la calcite, avec une valeur de $p = 100$, qui est le poids équivalent d'un gaz ou d'une vapeur qui serait moins dense que celle de l'alcool amylique.

([1]) Voir *Mineral Physiology and Physiography*, p. 294-296-342.

D'autre part d est la densité telle qu'on la détermine pour les corps liquides ou solides; l'eau à 4° étant prise pour unité. Le rapport $d : p$ nous représente donc celui de la densité de l'eau et de celle de sa vapeur, ou en dernier lieu celle du gaz hydrogène, ou bien, plus généralement, le rapport de la densité des liquides et des solides à celle des gaz et des vapeurs ; tandis que v exprime la contraction subie par la matière en passant de l'état gazeux à l'état liquide ou solide. En d'autres termes, c'est la réciproque du coefficient de condensation. Pour l'eau, la valeur de d étant 1,000, il est évident que $d = v$, c'est-à-dire que la réciproque est identique avec le poids équivalent à l'état gazeux. Nous avons choisi l'eau comme premier exemple précisément parce que son poids spécifique à 4° (= 1,000) est pris pour unité de densité pour tous les liquides et les solides; il s'ensuit que le poids équivalent de sa vapeur, p (qui est son poids spécifique, H étant 1,000), et la valeur réciproque de sa condensation v (O étant = 15,96) sont également 17,96. Mais dans le cas de la glace nous avons $v = 19{,}564$ si nous prenons $d = 0{,}918$. Nous obtenons ainsi :

Eau = 1192 (H^2O)..... 1192 × 17,96 = 21408
Glace = 1094 (H^2O)... 1096 × 19,564 = 21403

§ 68. Pour fixer l'équivalent de l'eau, on doit connaître son poids spécifique comparativement au poids d'un égal volume d'hydrogène, à la température et à la pression normales de 0° et 0,^{m}760, ou bien comparativement à celui de la vapeur d'eau à la même température et pression. Ces rapports sont renfermés dans le tableau suivant :

Substances.	Formules	Poids d'un litre en grammes à 0° et 0,^{m}760.	Poids équivalent.
Hydrogène	H^2	0,089578	2,0000
Vapeur d'eau	H^2O	0,8044	17,9600
Eau	1192 H^2O	999,8700	21408,0000

On se rappellera que la contraction de l'eau depuis 0° à 4° suffit pour porter le poids du litre à 1000 grammes

§ 69. Voici encore un exemple :

La vapeur de butane $C^4H^{10} = 58$ se condense en un liquide qui a une densité de 0,600 à 0°; ce nombre conduit au poids équivalent 12840, l'eau étant 21400. Ceci ne s'écarte pas beaucoup de 222 $(C^4H^{10}) = 12876$ qui aurait à son point d'ébullition un poids spécifique de 0,601. Tandis que la valeur réciproque du coefficient

de condensation de la vapeur d'eau, $v = 17,96$, celle du butane gazeux est, d'après sa densité :

$$0,600 : 1,000 = 58 : v = 96.66.$$

Pour plus de facilité, nous pouvons nommer cette valeur de v, pour une espèce condensée quelconque, sa valeur réciproque, car dans la formule $p : d = v$, v est la grandeur réciproque de la condensation subie par l'espèce gazeuse ou bien par l'unité hypothétique, en passant à l'état liquide ou solide. Le poids équivalent de cette espèce gazeuse, ou de cette unité, représenté par p, est en effet son poids spécifique, celui de l'hydrogène étant l'unité, tandis que d représente son poids spécifique relativement à l'eau à 4°.

La densité des solides et des liquides devrait être prise à la température de leur formation, comme nous l'avons déjà dit en 1853 (§ 21), pour permettre la comparaison, ou, plutôt, à la température la plus élevée qu'ils peuvent supporter sans se dissocier. Cette température est, à la vérité, difficile à atteindre pour beaucoup de solides ; en outre, comme le coefficient de dilatation varie avec les divers corps, sans être cependant très considérable, nous nous servirons, dans ces études, des densités telles qu'elles ont été déterminées à la température ordinaire. (Voir à ce sujet le § 136.)

CHAPITRE XII.

REVUE HISTORIQUE.

§ 70. Deux des doctrines formant le fond du système chimique exposé dans les pages précédentes ont un intérêt historique tout particulier, savoir : 1° celle que tous les corps liquides et solides ont des poids équivalents élevés et des formules compliquées résultant d'une condensation homogène ou polymérisation, et que cette condensation exerce une influence sur la dureté, l'insolubilité, l'indifférence chimique et même sur le poids spécifique; ce dernier, selon nous, varie directement avec le poids équivalent dans les liquides et les solides comme dans les gaz; 2° celle de considérer comme des opérations chimiques tous les changements d'état des corps inorganiques tels que la liquéfaction, la solidification, la vaporisation, la dissolution. Nous nous proposons d'examiner, dans ce chapitre, jusqu'à quel point ces idées avaient été émises avant ou pendant le développement du système que nous résumons aujourd'hui et dont l'origine remonte à l'année 1848.

§ 71. Favre et Silbermann, en 1847, ont exprimé d'une manière générale la conception des poids équivalents élevés ainsi que la polymérisation des corps solides, comme une conséquence de leurs études thermo-chimiques que nous avons analysées en 1853 (§ 20). Graham, de son côté, a énoncé clairement, à la suite de ses études sur la diffusion en 1849, la notion des polymères, mais comme existant seulement en solution ainsi que nous le démontrerons plus loin, dans le § 83. Nous avons également défendu l'idée de la polymérisation dans les corps liquides et solides, simples ou composés, en 1848, puis de nouveau en 1853, 1867 et 1874; c'est ce que nous avons déjà dit dans les chapitres précédents.

Spencer Pickering a exprimé des idées analogues dans son essai sur « Les Poids Moléculaires des Liquides et des Solides », en 1885 [1]; mais il ne paraît pas avoir été au courant des travaux exécutés avant lui dans cette direction. Il dit, dans son travail, que nous devons conclure de la forme cristalline, ainsi que d'autres propriétés des corps, que les molécules des liquides et des solides sont, bien

[1] *Proceedings of British Association for the Advancement of Science*, dans le Chemical News, Nov. 1885.

probablement, plus compliquées que celles des corps gazeux : « Les molécules chimiques, dit-il, ne sont pas nécessairement les mêmes que les molécules physiques; » il admet ensuite que les premières pourraient bien « s'agglomérer et agir en harmonie avec certaines forces physiques. » D'après Pickering, si « une agglomération semblable ne se comporte pas comme un tout vis-à-vis des forces chimiques, » c'est que « la force qui réunit les diverses parties n'est pas une force chimique, ou bien que c'est une force chimique de nature si faible » qu'elle ne peut opposer aucune résistance sensible aux agents chimiques ordinaires. Nous avons donc, sous une forme mécanique, et dans le langage de l'hypothèse atomique, la reproduction des idées émises déjà par nous en 1853, sur le polymérisme et les poids équivalents élevés des liquides et des solides.

§ 72. Le travail de Pickering a été présenté à l'Association britannique pour l'Avancement des Sciences, en 1885, en même temps qu'un travail de Guthrie sur les Equivalents moléculaires physiques. Guthrie appelle l'attention sur des corps étudiés antérieurement par lui et qu'il a désignés sous le nom de *cryohydrates* et de *subcryohydrates* ; on peut les définir comme des composés cristallins très fusibles contenant

plusieurs molécules de H^2O pour une seule molécule de sel ou d'alcaloïde. Ainsi, d'après cet auteur, l'azotate de potassium formerait un cryohydrate avec 44,6 (H^2O) et le sulfate de potassium avec 114,2 (H^2O) tandis que la diéthylamine serait un composé cristallin bien défini avec 27 (H^2O). Guthrie admet que les constituants de ces composés « ne sont pas en relation définie avec leurs équivalents chimiques. » Il émet une idée semblable relativement à certains alliages métalliques qu'il nomme, à cause de leur grande fusibilité, *eutéctiques* (¹) par analogie avec les cryohydrates.

§ 73. D'un autre côté, MM. Tilden et Shenstone ont décrit, dans leurs études sur la solubilité remarquable des sels dans l'eau aux environs de leur point de fusion, des composés qui, contrairement aux cryohydrates, sont des liquides homogènes contenant très peu d'eau (surtout quand ils dérivent de corps assez fusibles, comme l'azotate d'argent ou l'acide benzoïque). Ces auteurs sont portés à admettre, à la suite de ces faits, que les corps peuvent être infiniment solubles dans l'eau dans certaines conditions de température et de pression (²). Les

(¹) F. GUTHRIE. On Physical Molecular Equivalents. *Natura*, Nov. 1886, et *Philosophical Magazine*, 1884, XVIII, p. 262.
(²) *Philosophical Transaction*, 1884 ; part. I, pp. 23-36.

poids équivalents élevés de ces liquides si denses (peut-être colloïdaux, si l'on en juge par leur viscosité) nous portent à croire qu'il peut exister des composés dans lesquels l'eau entre pour une si petite part, bien qu'en proportion définie, qu'elle serait négligée dans les analyses ordinaires. Ces composés ont fait l'objet d'une discussion dans notre *Mineral Physiology and Physiography*, pp. 221-222 et p. 245 en note; nous montrons le rôle géologique que de petites quantités d'eau ont pu jouer sous l'influence d'une haute pression dans les roches silicatées en fusion.

Ces deux genres de composés apparemment homogènes, les uns liquides à de hautes températures avec de petites proportions d'eau, et les autres solides à la température ordinaire avec beaucoup d'eau jettent un grand jour, selon nous, sur l'idée des poids équivalents élevés et des formules compliquées que nous avons soutenue. Ces composés, en effet, au lieu de sortir, comme le supposent Pickering et Guthrie, du domaine de la chimie, ne font pas des exceptions à la loi des proportions définies, ils sont plutôt, comme nous l'avons déjà dit à l'égard de composés semblables en 1867, « des expressions de cette loi sous une forme plus générale et plus étendue (10). »

§ 74. On trouve une conception plus large et mieux comprise du sujet qui nous occupe dans un travail remarquable de M. le professeur Louis Henry, de Louvain, sur la polymérisation des oxydes métalliques [1]. M. Henry expose l'idée de la polymérisation des liquides et des solides sans cependant parler de ce que nous avions déjà dit sur ce sujet, et il montre les relations de cette polymérisation non seulement avec la dureté et l'indifférence chimique, mais encore avec le poids spécifique. En réalité M. Henry exprime, dans son mémoire, à l'aide du langage atomique, la plupart des idées que nous avons émises de 1848 à 1867.

Il explique la formation des oxydes compliqués par l'union de divers équivalents d'*hydrates* suivie de l'élimination d'équivalents d'eau, comme Ad. Wurtz l'a fait en 1860 à propos de l'origine de polysilicates [2]. Tandis que les

[1] *Philosophical Magazine*, 1885 (5) XX, 81-117.
Cet essai nous a échappé jusqu'en 1886; sans quoi nous en eussions tenu compte dans la note que nous avons publiée dans *Science*, Sept. 1886, sur la manière de déterminer le coefficient de condensation des liquides et des solides. Le mémoire de M. Henry dont une traduction anglaise n'a paru dans le *Philos. Magazine* qu'en 1885, fut publié en 1879, sous le titre : Etudes de Chimie Moléculaire, 1re partie; les Oxydes Métalliques, dans les *Annales de la Société Scientifique de Bruxelles*.

[2] Voir la *Mineral Physiology and Physiography* de l'auteur, p. 298.

chlorures de carbone, de silicium, de titane, d'aluminium, se transforment facilement en vapeurs *normales* et que l'anhydride carbonique est un gaz qui ne se liquéfie que sous forte pression, les oxydes de silicium, de titane et d'aluminium, sont des corps fixes et solides, d'une densité et d'une dureté plus ou moins grande, et polymères des oxydes élémentaires. Ceux-ci opposent une résistance plus forte à l'action des agents chimiques quand ils sont plus condensés et dans certains cas ils sont absolument inattaquables par les acides et les alcalis. Henry conclut que l'on ne connaît pas encore « les vrais oxydes véritablement comparables aux chlorures et que nous ne possédons que leurs polymères *n* (RO^n). » La condensation de ceux-ci varie « mais il paraît qu'elle atteint son maximum dans certains oxydes fixes et très peu fusibles, comme la silice, l'alumine, etc. La condensation énorme de leurs molécules pourrait bien être la raison de la résistance plus grande qu'ils opposent à l'action des agents chimiques simples, comme l'hydrogène, le carbone, le soufre, etc. »

§ 75. Henry dit ensuite que « le poids spécifique d'un corps solide dépend, sans aucun doute, en grande partie de son degré de conden-

sation, par conséquent de sa composition, ainsi que de la grandeur de son poids moléculaire; » il ajoute « la densité est donc, jusqu'à un certain point, une fonction du poids moléculaire. » Cette conclusion formulée, il ajoute: « Quelle est maintenant la vraie valeur du coefficient de polymérisation, *n*? Quelle est la vraie formule moléculaire de ces oxydes polymères? Ces questions sont sans doute très intéressantes, mais il convient de dire de suite qu'il est absolument impossible d'y répondre directement. Je ne connais pas un seul fait en état de nous permettre d'assigner au cœfficient de polymérisation *n* une valeur absolue. Pour autant que les faits nous permettent d'arriver à une conclusion, nous pouvons affirmer que dans la plupart des cas ce nombre doit être très élevé, et qu'il doit varier d'un oxyde à un autre. »

§ 76. La question de la grandeur de la condensation qui se produit quand les corps passent de l'état gazeux à l'état solide, formulée par Henry en 1879, est donc précisément celle que nous avons posée en 1853, quand nous avons réclamé la détermination du coefficient de condensation, et exprimé, en même temps, d'une manière plus positive que ne l'a fait Henry, que la densité des liquides et des

solides varie proportionnellement à leur poids équivalent ou bien au soi-disant poids moléculaire (§ 41). En outre, nous avons nettement formulé, en 1863, et même en 1848, les relations de la condensation avec la dureté et l'indifférence chimique, en prenant comme exemple les diverses formes du phosphore et du carbone. Le problème de la détermination du coefficient de condensation, sans solution encore en 1853, puis posé de nouveau et déclaré insoluble ([1]) par

([1]) Henry a donné la classification suivante des oxydes en partant de la polymérisation.

A. Oxydes normaux : SO^2, CO^2, NO.

B. Oxydes polymères, provenant de l'union de *n* molécules d'oxydes normaux.

1. Oxydes volatils, que la chaleur dépolymérise et convertit en oxydes normaux.

a. Complètement dépolymérisés par volatilisation et donnant une vapeur de densité normale tels que SO^3, OsO^4, l'oxyde de méthylène $(CH^2O)^n$, la métaldéhyde $(C^2H^4O)^3$.

a. Les oxydes fixes, comme SiO^2, MgO, Al^2O^3, F^2O^3.

b. Les oxydes volatils ou décomposés par la chaleur, comme HgO, Ag^2O, MnO^2, CrO^3, de même que les oxydes organiques décomposables par la chaleur.

1° Oxydes incomplètement dépolymérisés au moment de la volatilisation, l'action progressant avec la température. La densité de vapeur de ces oxydes diminue graduellement, quand la température monte, jusqu'à un certain point où elle devient constante et correspond à l'oxyde normal; N^2O^4, les acides gras, la paraldéhyde qui se transforme d'abord en $(C^2H^4O)^3$, et enfin, à des températures plus élevées en (C^2H^4O). On peut placer dans cette catégorie les corps simples tels que le soufre, l'iode, le brome et le chlore.

2° Les oxydes volatils dépolymérisés incomplètement aux températures auxquelles on les a soumis, tels que $(As^2O^3)^2$. La volatilisation, sans fusion, de l'anhydride arsénieux, à 200, est la transformation de $(As^2O^3)^n$ en $(As^2O^3)^2$.

3° Les oxydes qui ne se dépolymérisent pas.

Henry, a été résolu, pensons-nous, dans le chapitre précédent.

§ 77. Nous devons faire mention ici d'un essai paru en 1876, intitulé *Chimie géométrique*, dû au Prof. Henry Wurtz, de New-York, dans lequel on insiste sur l'importance de la densité et de ses variations dans les corps liquides et solides. D'après l'auteur, (exception faite, bien entendu, des changements temporaires dus aux variations de la température) « les changements de volume, ou de densité dans un liquide ou dans un solide quelconque, sont un indice certain d'une modification de la structure moléculaire et, par suite, de la nature chimique, quand bien même on n'observerait pas de changement de forme cristalline. » Sans toucher la question des rapports entre les densités et les poids équivalents, comme nous l'avons posée en 1853, H. Wurtz a cherché pourtant à expliquer les densités des corps solides et liquides à l'aide de l'hypothèse atomique. A cet effet il imagine, pour ces corps, des formules chimiques dont la complication paraît répondre à la polymérisation et aux poids équivalents élevés. On trouve cependant, à la suite d'un examen plus approfondi, que les poids adoptés par lui ne représentent pas ceux qu'on déduit de ces formules, et de plus, qu'ils sont

calculés à l'aide des poids atomiques des éléments (H étant = 1) multipliés par 1000 pour éviter les fractions.

§ 78. Envisageant les espèces chimiques comme résultant de l'agglomération ou de la juxtaposition de *molécules élémentaires*, Wurtz admet que des molécules semblables peuvent occuper des volumes inégaux dans un composé et il cherche, par cette hypothèse, à expliquer les changements de densité des corps isomères. Selon lui, les *molécules élémentaires* auraient des diamètres différents représentés par des nombres entiers compris entre 12 et 40, les cubes de ces nombres étant les volumes des molécules.

Pour les métaux, l'hydrogène et le phosphore, ces diamètres seraient très variables tandis que pour le chlore, le soufre, le brome et l'iode, ils seraient toujours ou 28 ou 24, ce dernier nombre exprimant le diamètre du chlore dans les chlorates et dans les chlorures. Ceci posé, il applique la formule $\frac{p}{d} = V$ aux corps liquides ou solides ; il obtient ainsi leurs volumes moléculaires, mul-

(¹) *Geometrical Chemistry*, by HENRY WURTZ, pp. 73; extrait du *American Chemist*, Mars 1876.

tipliés, comme le sont leurs poids moléculaires, par 1000. En prenant maintenant l'acide chlorhydrique à l'état liquide, comme exemple, on a p = HCl = 36500 et $d = 1 : 27$, et l'on obtient $v = 28516$. Si l'on en déduit le volume du chlore Cl = $24^3 = 13824$, il reste pour le volume de H = 14692 qui, comme le dit l'auteur, est ″ à peu près la moyenne entre 24^3 et 25^3. ″ D'après cela, l'auteur conclut à la formule ″ H^2Cl^2 pour l'acide chlorhydrique liquide, qui contient H avec les deux diamètres, 24 et 25. ″ Mais le volume résultant de cette formule : $= (24^3 \times 3) + (25^3) = 57097$, est à peu près le double de la valeur de v, de sorte que la ″ formule moléculaire ″ comme Wurtz la comprend, ne correspondrait pas à H^2Cl^2, avec deux diamètres différents pour les deux atomes de H, mais à une moyenne entre H Cl avec H = 24 et H Cl avec H = 25,

§ 79. De même, le chlorure de sodium de densité 2,25 est figuré par Wurtz comme Na Cl dans lequel le diamètre de Na = 23, tandis que le même sel, de densité 2,18 serait $Na^2\,Cl^2$ où le sodium aurait les deux diamètres 23 et 24. Le chlorure de densité 2,05 est également $Na^2\,Cl^2$ avec les deux diamètres 24 et 26 pour le sodium. Le chlorure de potassium, de densité 2,01 serait

$K^2 Cl^2$ avec les diamètres 28 et 29 pour les deux molécules de potassium.

Le phosphore de densité 1,797 serait formé d'une molécule de diamètre 25 et de cinq molécules de diamètre 26; le phosphore métallique, au contraire, de densité 2,297, renfermerait un atome de 23 et quatre de 24.

Il en résulte que dans ces formules compliquées en apparence, la valeur adoptée pour p n'est pas un multiple, mais bien le nombre représentant Na Cl ou P, lui-même. Ainsi, pour le phosphore métallique, de densité 2,297, et représenté comme formé de cinq molécules de P, nous avons, si $p = 31000$, $v = 13495$. Mais $(24^3 \times 4 + (23)^3 = 67463 : 5 = v = 13492$; tandis que $p : v = d = 2,297$, la densité observée.

§ 80. M. H. Wurtz prend, en effet, pour chaque espèce, un nombre arbitraire entre 12 et 40 et, en divisant la somme de leurs cubes par ce même nombre, il trouve une valeur qui sert, à son tour, de diviseur au poids équivalent de l'espèce. De cette façon, il est facile évidemment d'inventer, pour une densité quelconque donnée, une valeur correspondant de v, et ensuite de calculer, comme le fait ce chimiste, la densité de l'espèce elle-même. Cependant, comme nous

avons cherché à le démontrer, la supposition que *v* représente le volume de la molécule composée formée de molécules élémentaires, n'a pas de fondement ; de plus, l'hypothèse que les diamètres de ces molécules élémentaires seraient représentés par les nombres entiers mentionnés plus haut, ne s'appuye sur rien. Il n'y a pas, dans la nature des choses, de relation évidente entre ces nombres entiers et la valeur de la contraction subie par un corps en passant de l'état gazeux à l'état liquide, par exemple dans le passage de H Cl gazeux, avec la densité 36,5 (H étant 1) et le H Cl liquide, densité 1,27 (l'eau étant 1). Nous devons donc regarder les calculs précédents comme illusoires et même comme trompeurs.

De plus, nous l'avons déjà dit en parlant de l'importance de l'étude des densités des liquides et des solides, « l'idée que les éléments chimiques entrent comme tels dans les combinaisons, et qu'ils y conservent leur volume, paraît une hypothèse sans fondement (16). »

§ 81. Nous arrivons maintenant à l'historique de l'idée de considérer comme des opérations de nature chimique tous les changements d'état, tels que la dissolution, la fusion, la solidification, la vaporisation, et la condensation

des vapeurs. Nous sommes conduit d'abord à passer en revue les phénomènes de la diffusion des gaz et des liquides que Graham a fait connaître en 1849. Pour lui, la diffusion des sels dans l'eau pure ressemblerait à la diffusion des gaz et à l'évaporation des liquides à l'air libre. « L'analogie de la diffusion des liquides et des gaz est complète sous tous les rapports, » dit Graham, et plus loin : « la diffusibilité, comme la volatilité des substances, est une propriété de nature fondamentale, de laquelle dépendent d'autres propriétés. »

« Le nombre d'espèces solubles, et par conséquent diffusibles, paraît dépasser de beaucoup celui des corps volatils. La diffusion produit des séparations, c'est-à-dire des décompositions, aussi bien mécaniques que chimiques, tant dans les liquides que dans les gaz. »

« La diffusion des liquides, comme l'évaporation, peut entraîner des décompositions chimiques. La diffusion d'un sel paraît tendre beaucoup à le décomposer. »

§ 82. Les passages précédents sont extraits de la conférence sur la Diffusion faite par Graham en 1845, devant la Société Royale de Londres. Les études nombreuses qu'il avait entreprises jusqu'à cette date, l'on conduit à conclure

à l'existence de groupes de substances également diffusibles; ceux-ci coïncident souvent avec les groupes des corps isomorphes, mais en somme ils comprennent plus d'espèces que ces derniers. De plus, on a trouvé, pour divers groupes de sels, que les carrés des temps nécessaires pour produire une égale diffusion de sels des dissolutions de la même concentration, étaient dans un rapport numérique simple. Graham avait déjà montré que les carrés des temps d'égale diffusion étaient entre eux, pour les gaz, comme les poids spécifiques. Il en conclut, par analogie, que les molécules des sels composés, tels qu'ils existent dans les solutions, ont des densités qui sont entre elles comme les carrés des durées de la diffusion. Il a appelé ces densités *densités de solution* (solution densities) ; on les trouva entre elles, pour le sulfate, l'azotate et l'hydroxyde de potassium, par exemple, comme 4 : 2 : 1, qui sont respectivement les carrés de 2, 1,4142, et 1, chiffres qui représentent les temps employés pour la diffusion d'égales quantités de ces trois espèces.

§ 83. Graham a construit ensuite une table des *densités de solution* qui, comme il le dit lui-même, « résultent des différentes diffusibilités des sels et auxquelles (d'après les analogies avec

la diffusion des gaz) se rapportent exclusivement ces diffusibilités. Nous avons donc un nouveau genre de molécules dont la diffusion des liquides nous permet de connaître les densités, mais rien au delà. »

« Le fait que les relations observées dans la diffusion des différentes substances se rapportent à des poids égaux de ces substances et non à leurs poids atomiques, est de ceux qui touchent à la base même de la chimie moléculaire. La relation qu'on y trouve le plus souvent est celle de l'égalité. Dans la diffusion des liquides nous n'avons plus à compter avec les molécules chimiques ni avec les atomes de Dalton, mais avec des masses dont les rapports pondéraux sont plus simples que ceux des molécules chimiques. En parlant des atomes on peut supposer qu'ils se poussent de manière à former des molécules ayant des poids égaux pour des corps différents, ou au moins des rapports pondéraux fort simples. C'est cette nouvelle classe de molécules et non pas les molécules chimiques qui semblent jouer un rôle dans les phénomènes de la dissolution et la diffusion. »

Le lecteur jugera de l'influence qu'exerçaient ces généralisations de Graham sur les nôtres et il verra comment la pensée d'une polymérisation

des corps dans les dissolutions a pu nous conduire vers l'idée plus large d'une polymérisation des corps solides et liquides, comme nous l'avons émise en 1853 et de rechef en 1867. (Voir d'ailleurs la conception émise plus tard par Pickerinc sur la formation de molécules physiques par la réunion de plusieurs molécules chimiques).

§ 84. Au cours de ses études ultérieures sur la diffusion, Graham écrivit, en 1861 : « Le pouvoir de diffuser que possèdent tous les corps liquides, ressemble tant à la volatilisation que nous pouvons espérer trouver en lui un moyen nouveau d'opérer la séparation de diverses substances. » Les admirables recherches qu'il a publiées à la même époque, sur l'application de la diffusion à l'analyse, ont fourni la vérification complète de cette idée. Il ajoute encore que « les variations dans le degré de diffusibilité des différentes substances paraissent aussi considérables que celles de la densité des vapeurs. »

Graham nous montre ensuite l'hydrate de potassium diffusant deux fois aussi vite que le sulfate de potassium, et celui-ci deux fois aussi vite que le sucre, l'alcool et le sulfate de magnesium : toutes substances qu'il compare cependant

aux corps les plus volatils sous le rapport de la diffusion, les corps relativement fixes ou non volatils étant, pour lui, représentés par *les colloïdes*. Au sujet de ces derniers, il fait observer « que tandis que la structure cristalline oppose une résistance à des actions extérieures, le colloïde tient, par sa mollesse, de la nature d'un liquide et se trouve en état de servir de milieu de diffusion comme l'eau elle-même.

« Les colloïdes sont caractérisés par leur mobilité. »

« Leur existence est une métastase continue [1]. »

L'hypothèse avancée par Graham d'après laquelle les colloïdes auraient un poids équivalent plus grand que les cristalloïdes paraît cependant manquer de base. Nous avons fait mention ailleurs (§ 30) des observations antérieures de Breithaupt sur les colloïdes d'origine ignée ou aqueuse, nommés par lui, corps porodiques. La manière de se comporter de ces corps relativement à la diffusion était pourtant inconnue de Breithaupt; elle fut découverte par Graham.

§ 85. Déjà en 1847, Favre et Silbermann ont

[1] Les travaux de Graham, mentionnés ici et publiés dans les *Philosophical Transactions* pour 1850 et 1861, ont été reproduits dans ses *Chemical and Physical Researches*, 1876, p. 444-600.

décrit dans un travail mentionné au § 20 [1] comme étant des actes chimiques la perte et l'absorption d'eau pendant l'efflorescence et la déliquescence de certains corps sous l'influence de l'atmosphère, ainsi que la précipitation du sulfate de sodium anhydre, de sa solution par l'action de la chaleur. Dans le même ordre d'idées, Graham a montré en 1849 que la diffusion des liquides ou des gaz peut donner lieu à des décompositions chimiques : il a comparé ces faits à la volatilisation. Il était réservé à H. Sainte Claire Deville de faire faire un pas nouveau à la question par ses recherches sur la dissociation chimique dont la publication a commencé en 1857 par la relation de la décomposition de l'hydroxyde de potassium sous l'influence de la chaleur et de la décomposition partielle de l'eau à des températures plus basses qu'on ne le supposait alors [2]. En 1860, il dit, à ce propos, que « nous pouvons comparer ces phénomènes à ceux de l'ébullition des liquides, ou de la vaporisation des solides non liquéfiables [3] » et il comparait l'influence des particules métalliques sur l'ébullition à

[1] *Comptes rendus*, 1847, t. XXIV, p. 1081-1090.
[2] *Comptes rendus*, 1857 ; XLV, 857.
[3] *Phil. Mag.*, 1860 ; XX, 457.

l'action du peroxyde de manganèse sur le chlorate de potassium fondu.

§ 86. En revenant sur ce sujet, en 1863, à propos de la décomposition de l'eau par la chaleur, Deville écrivait [1] : « La comparaison des effets de la cohésion et de l'affinité, si instructive pour les corps solides et liquides, subsiste dans les phénomènes inverses de volatilisation et de décomposition. En acceptant cette comparaison, on voit que les phénomènes de décomposition des corps à une température relativement peu élevée, c'est-à-dire la dissociation, correspondent à l'évaporation d'un liquide à une température en dessous de son point d'ébullition et que la quantité de matière dissociée à une température donnée sera proportionnelle à sa tension de dissociation exprimée en millimètres de mercure; de même que la quantité de vapeur engendrée au contact de son liquide, à une température donnée, est proportionnelle à sa tension maxima. » « Les phénomènes de décomposition des corps sont, à tous égards, semblables à ceux de l'ébullition des liquides ; leur caractère principal étant l'invariabilité de la température, quelle que soit l'intensité de la source de chaleur, pourvu que la pression demeure constante. »

Ainsi, tout en regardant la cohésion des

[1] *Comptes rendus*, 1863, LVI, 195-201.

liquides et leur volatilisation comme des phénomènes différant, sous beaucoup de rapports, des actes chimiques, Deville était amené à conclure qu'ils étaient soumis aux mêmes lois; car ils comprennent un changement d'état et de relations thermiques et ils subissent de la même manière les influences de la température et de la pression.

§ 87. En revenant en 1863, sur les phénomènes de dissociation, à la suite des recherches de Pébal sur le chlorure d'ammonium, ainsi que de celles de Wanklyn et Robinson, sur l'acide sulfurique et le chlorure de phosphore, Deville rappelle les phénomènes de diffusion dans les solutions aqueuses, comme Graham les a décrits, et il ajoute : « Nous avons affaire ici à une véritable force qui provoque la séparation des éléments et que l'on ne doit pas négliger dans l'explication des phénomènes décrits par MM. Pébal, Wanklyn et Robinson depuis que le même raisonnement s'applique à la diffusion des liquides et des gaz ou des vapeurs. Le nouvel agent de décomposition découvert par Graham est si énergique que nous ne pouvons plus regarder comme spontanées les décompositions qui se produisent sous son influence [1]. »

[1] *Comptes rendus*, 1863, LVI, p. 719-733.

Un peu plus tard, en 1865, Deville écrivait ceci sur la combinaison chimique: (1) « Nous ne savons nullement ce que c'est que la combinaison, nous ne savons pas même ce qui la distingue essentiellement de la dissolution, mais nous pouvons toujours la caractériser par un changement d'état. Le changement d'état est manifesté par de nouvelles propriétés chimiques ou physiques qui servent à distinguer la combinaison d'un simple mélange. Ce changement d'état s'accompagne le plus souvent de dégagement de chaleur latente, ce qui rapproche la combinaison de la condensation des vapeurs; mais il s'accompagne aussi d'absorption de chaleur latente ou de refroidissement, comme cela a lieu pour les corps explosifs tels que NO et $N\,Cl^3$, lesquels se forment toujours par le contact de leurs éléments réunis à l'état naissant et qui dégagent de la chaleur en se décomposant; de sorte que le dégagement de chaleur, la production de froid ou l'absence d'effet thermique ne prouvent rien pour ou contre le fait de la combinaison. »

§ 88. Ainsi nous avons vu que Favre et Silbermann regardaient, en 1847, la précipi-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, III, 15.

tation des sels de leur solution sous l'influence d'un changement de température, la fixation de l'eau contenue dans l'atmosphère sur certains corps et son élimination par d'autres, comme autant de phénomènes chimiques. Graham insistait, en 1849, sur la ressemblance des phénomènes de volatilisation des liquides avec la diffusion des corps gazeux et liquides et il déclarait que des décompositions chimiques pouvaient se produire dans toutes ces conditions. En 1857-1863, H. Sainte-Claire Deville, à la suite de Graham, montrait, de son côté, que la décomposition des corps par la chaleur rappelle, en tous points, l'évaporation des liquides et qu'elle est soumise aux mêmes lois.

§ 89. Nous avons eu le grand avantage de connaître personnellement Graham et Sainte-Claire Deville et de nous entretenir avec eux des points que nous discutons aujourd'hui. Nous avons eu particulièrement avec Deville, avec qui nous étions lié depuis longtemps, de nombreux entretiens dans la première moitié de l'année 1867, dans son laboratoire à l'Ecole normale de Paris, lorsqu'il assimilait les phénomènes de volatilisation des liquides et des solides à la dissociation. Graham, que nous connaissions depuis 1856, fut des nôtres pendant

quelques jours. Nous exposâmes à ces savants, conformément à notre travail qui venait de paraître (10), l'idée que l'eau et la glace sont des corps polymères, différents de la vapeur d'eau et que leur vaporisation est le résultat d'une dépolymérisation ou d'une dissociation homogène. Graham et Deville acceptaient cette proposition comme une conséquence logique des faits qu'ils avaient découverts, et que nous avons exposés. Les idées que nous avons défendues dans nos diverses publications depuis 1853, aussi bien que dans les chapitres précédents, relativement à la constitution des liquides et des solides, à leurs poids équivalents élevés et leurs relations avec les gaz et les vapeurs, paraissent n'être, en fait, que la conséquence légitime et nécessaire de celles de Favre et Silbermann, idées qui ont été développées, par la suite, par Graham, Deville et par nous-même.

CHAPITRE XIII.

CONCLUSIONS.

§ 90. Nous pouvons résumer comme il suit les idées contenues dans les chapitres précédents et que nous proposons comme base pour un nouveau système chimique. Les actes chimiques peuvent être définis comme des associations ou des dissociations, ou, comme nous l'avons dit, des condensations intrinsèques ou extrinsèques, conduisant à la production de nouvelles espèces chimiques. Ces opérations sont homogènes ou hétérogènes, c'est-à-dire que les espèces considérées sont : 1° des espèces identiques ; 2° des espèces différentes. Nous avons appelé métagenèse la formation d'espèces de composition centésimale différente de celle des espèces génératrices. Dans l'association (condensation) hétérogène, deux espèces différentes concourent à former une espèce nouvelle et dans une dissociation hétérogène, une espèce se divise en deux espèces différentes. L'union de l'hydrogène et du carbone pour former l'acéthylène, celle de l'oxygène et du carbone pour former l'anhydride

carbonique, l'absorption de celui-ci par l'hydroxyde de sodium, ou bien l'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique par le chlorure de calcium, sont autant d'exemples de condensation hétérogène. La perte de l'eau dans l'évaporation de la solution d'un sel, dans l'efflorescence du carbonate de sodium hydraté, la mise en liberté de l'anhydride carbonique par l'action de la chaleur sur le marbre, sont, de leur côté, des exemples de dissociation hétérogène. Toute dissolution est une condensation hétérogène; tandis que la formation des cristaux au sein d'un liquide est une dissociation hétérogène.

Ce que l'on entend par double décomposition consiste d'abord dans une condensation hétérogène de deux espèces suivie aussitôt d'une dissociation hétérogène donnant lieu à deux espèces nouvelles. En d'autres termes, deux corps disparaissent en donnant lieu à deux autres. La double décomposition est le résultat de deux actions consécutives, mais la dissociation hétérogène suit de si près la condensation, qu'il est difficile, sinon impossible, d'arrêter la transformation à la fin du premier stade et d'isoler le corps instable ainsi produit avant qu'il ne soit détruit. Quand ces actions se passent entre des limites étroites de température et de temps, on

a affaire à ce qu'on appelle la catalyse ou l'action de présence.

§ 91. Nous avons nommé *métamorphose* les transformations homogènes, c'est-à-dire la formation de corps sans changement de composition centésimale. Par la condensation homogène, les caractères spécifiques d'un corps font place à ceux d'un corps nouveau ayant un poids équivalent plus élevé.

Les phénomènes sont renversés dans la dissociation homogène; là, il se forme un corps nouveau, de même composition centésimale, mais de poids équivalent moindre. Ces deux cas de métamorphose correspondent à ce que l'on connaît sous les noms de polymérisation et de dépolymérisation.

Souvent les rapports pondéraux des équivalents des corps ainsi transformés sont très simples; c'est le cas pour les vapeurs de soufre diade et hexade, pour la pentine et les diverses aldéhydes et leurs polymères. Mais, dans d'autres cas, on trouve des rapports moins simples comme, par exemple, dans les polymères solides de beaucoup de corps tels que le carbone, l'étain, le phosphore, l'anhydride silicique, et les carbonates et silicates naturels.

On peut donc supposer que, dans ces métamorphoses, il se produit d'abord une dissociation

homogène donnant lieu à des espèces de poids équivalents moins élevés, qui forment, par une nouvelle condensation homogène, des espèces de poids plus ou moins élevés que les espèces génératrices.

§ 92. Il y a des corps qui se polymérisent difficilement et qui restent difficilement dans l'état polymère : l'anhydride carbonique, par exemple, qui n'est liquide qu'à des températures très basses, sous forte pression, et qui ne passe qu'à l'état d'un solide très volatil et très instable. D'autres substances, au contraire, ne nous sont connues que dans des états polymérisés ; telles sont les diverses variétés du carbone, du silicium, de l'anhydride silicique. Entre ces cas extrêmes viennent se ranger des corps qui, comme le phosphore, le soufre, l'étain, la pentine et les aldéhydes, fournissent des polymères variés de divers degrés de complication et de stabilité.

Tous les corps liquides ou solides connus, qu'ils soient élémentaires ou non, sont des polymères d'un corps plus simple, qui, dans beaucoup de cas, peut prendre l'état de gaz ou de vapeur. Certaines vapeurs, de leur côté, sont des polymères ; elles peuvent prendre des formes plus simples par dissociation homogène à des températures plus élevées : c'est le

cas pour la métaldéhyde, la vapeur de soufre en dessous de 500° et de la vapeur d'iode sous 800°. Théoriquement, nous pouvons admettre que même l'oxygène, l'azote et l'hydrogène peuvent subir des résolutions semblables à des températures plus élevées et sous des pressions moindres. Il existe cependant beaucoup de corps solides qui ne peuvent prendre l'état gazeux, soit par suite de la facilité avec laquelle ils subissent une dissociation hétérogène, soit à cause de l'élévation de leur poids équivalent.

La condensation par métagénèse, ou par métamorphose, nous fournit des corps plus compliqués; la dissociation nous en donne de plus simples. Si, comme nous pouvons le supposer, toutes les espèces chimiques ont une origine commune, la dissociation finale de nos soi-disant corps simples devra être homogène et conduire à la matière primordiale que l'on peut supposer être une substance beaucoup moins dense que l'hydrogène ; elle est probablement identique à celle qui produit la raie verte n° 1474 dans le spectre solaire. (Voir cependant au sujet de cette hypothèse d'une matière primordiale, les observations de la fin du § 20.)

§ 93. La condensation des gaz en espèces liquides ou solides, la fusion ou la volatilisation

de celles-ci lorsqu'elle n'est pas accompagnée de dissociation hétérogène, sont autant d'exemples de métamorphose sous ces changements d'état, la conversion de l'eau en vapeur, le retour de celle-ci à l'état d'eau, la formation de la glace, sa fusion et son évaporation sont, par conséquent, des actes chimiques. Nous ne connaissons pas encore d'une manière précise la nature de la relation des états liquides et colloïdes (porodiques) avec solides cristallins.

Le passage de l'état colloïdal à l'état cristallin, comme celui de l'état liquide à l'état cristallin, est généralement accompagné d'une condensation, tandis que la fusion d'un solide est ordinairement une métamorphose avec dilatation. Toutefois l'eau et quelques autres substances encore font exception à la règle. Une même substance gazeuse, la vapeur d'eau, fournit par polymérisation deux corps distincts, l'eau et la glace, qui ont des poids équivalents différents. On trouve des cas analogues dans les différentes variétés du phosphore, de l'étain, dans les diverses espèces liquides et solides comme les terpènes de poids spécifiques et de points d'ébullition différents, ainsi que dans un grand nombre d'oxydes, de carbonates et de silicates, aussi bien natifs qu'artificiels, comme nous

l'avons dit dans le chapitre VII. Une étude approfondie de ces relations formera la base d'un système naturel de minéralogie. Ainsi par la polymérisation, c'est-à-dire par la condensation homogène, les corps gazeux se transforment en corps liquides ou solides de degrés de condensation plus ou moins grands. Parmi ceux-ci, on observe que les plus denses sont, toutes choses égales d'ailleurs, les plus durs, les plus stables et les plus résistants aux transformations chimiques, c'est-à-dire à la fusion et à la dissolution. Ce fait est démontré par l'étude de beaucoup de sulfures, d'oxydes, de carbonates et de silicates.

§ 94. Toutes les transformations chimiques sont réglées en poids et en mesure ; c'est ce que prouve la loi des proportions définies aussi bien en volumes qu'en poids. La loi des nombres est évidente non seulement par les *proportions multiples* et par les métamorphoses, mais aussi par les séries homologues ou progressives qui, loin d'être le propre des corps hydrocarbonés, se retrouvent dans toutes les classes de composés chimiques.

Dans la combinaison des gaz et des vapeurs, les volumes des corps réagissant disparaissaient dans celui du produit ; il y a identification de volumes. La réciproque est vraie dans le cas de

la décomposition qui est une différenciation. La loi des volumes est générale, elle s'applique non seulement aux gaz et aux vapeurs, mais encore aux corps solides et liquides. Si sa portée a été jusqu'à présent méconnue dans le cas des espèces condensées, c'est que cette loi a été obscurcie par l'hypothèse gratuite de la variabilité du volume des corps solides avec la forme cristalline; cette hypothèse s'oppose à une comparaison générale entre les volumes des solides et des gaz.

En outre, on a employé jusqu'ici deux unités de poids spécifiques, l'une pour les gaz et l'autre pour les corps liquides et les corps solides. Si l'on compare le poids d'un volume donné d'un gaz ou d'une vapeur avec celui du même volume d'hydrogène à la température et à la pression normales, on obtient le poids équivalent de ce corps et en même temps son poids spécifique par rapport à l'hydrogène. Le poids d'un volume donné d'un liquide ou d'un solide, au contraire, est comparé à celui de l'eau, son poids équivalent varie aussi en fonction de son poids spécifique dont l'unité est 1192 (H^2O) = 21400. (Voir §§ 46, 61 et, plus loin, § 137.)

§ 95. Pour comparer les corps liquides et les solides avec les gaz et les vapeurs, on doit les

rapporter à une même unité de densité, ou bien, en d'autres termes, déterminer le rapport de la densité de l'eau à celle de l'hydrogène. C'est le rapport $d : p$ dans la proportion $d : p = 1 : v$, d étant la densité de l'eau à 4° et p celle de l'hydrogène à 0°. Pour déterminer ce rapport, on compare le poids d'un volume donné d'hydrogène (un litre) à 0° et 0,^{m}760 avec celui du même volume d'eau à la température de 100° (tout en se rappelant que le poids d'un litre d'eau à 4° est de 1000 grammes). On peut alors déterminer le poids spécifique de l'hydrogène à 0° et celui de l'eau à 100° (point d'ébullition et de condensation de ce corps sous la pression normale), comparé avec celui de l'eau à son maximum de densité, poids qui sert d'unité pour les densités des liquides et des solides.

§ 96. Pour les gaz et les vapeurs dont les poids équivalents varient directement avec les poids spécifiques, il est évident que dans la proportion $d : p : : 1 : v$, nous avons $d = p$. Mais quand on applique cette formule aux liquides et aux solides, d exprime la densité d'un corps polymérisé, tandis que p est toujours le poids équivalent et en même temps la densité (H étant 1) du corps à l'état normal gazeux. Ainsi dans le cas de l'eau où $p = 17,96$, repré-

sente aussi bien le poids équivalent que la densité de la vapeur, H^2O ($H^2 = 2{;}000$), *d* est le poids de ce liquide à son maximum de densité (unité de poids spécifique). On a alors :

$$1{,}00 : 17{,}96 = 1 : v = 17{,}96$$

Le nombre obtenu de cette manière est réciproque à la condensation subie par *p* dans son passage de l'état gazeux à la densité en question. Pour déterminer la grandeur de cette condensation, nous n'avons qu'à comparer le poids de volumes égaux de l'espèce gazeuse *p*, à la température et pression normales, et de l'espèce liquide *d* à la température de son point de condensation sous la même pression, ou bien, connaissant le poids du litre de vapeur d'eau à 0° et 0,^{m}760, nous n'avons qu'à le comparer avec le poids d'un litre d'eau à 100°. Nous avons trouvé, de cette manière (§ 46), que l'eau est formée par la condensation en un seul volume de 1192 volumes de H^2O, à la température et à la pression normales.

Quand on applique la proportion $d : p = 1 : v$ à un corps solide ou liquide quelconque, *p* ne représente pas le poids équivalent véritable, mais le poids du corps normal qui fournit le solide ou le liquide par sa condensation. La valeur de *v* est donc la réciproque du coefficient

de condensation. Le poids équivalent de l'eau (et des autres substances ayant une densité = 1) étant connu comme il vient d'être dit, 21408 : v sera le coëfficient de condensation.

Dès lors, il est clair que les poids équivalents varieront proportionnellement au poids spécifique, la loi des volumes est, en effet, générale et les poids équivalents sont les poids de volumes égaux. Cela étant, il est facile de calculer le poids équivalent véritable de tous les corps.

§ 97. Les phénomènes calorifiques, électriques, etc., qui accompagnent les transformations chimiques, n'appartiennent pas à la chimie, mais à la dynamique. Toutes les questions relatives soit à la constitution atomique ou moléculaire de la matière, soit à sa divisibilité infinie, se rattachent à l'histoire dynamique des corps. On ne peut produire la décomposition d'une espèce chimique par la division; elle est une unité chimique dans laquelle on ne peut affirmer l'existence actuelle d'aucun des corps qui pourraient en provenir par la dissociation ou la dilatation chimique. Aucune des hypothèses faites sur la constitution atomique ou moléculaire des corps pour interpréter les phénomènes dynamiques de la matière n'est donc en état de rendre véritablement compte de la formation de

celles des espèces qui dérivent l'une de l'autre par des opérations chimiques. Quelle que soit l'utilité de ces hypothèses pour l'explication de certains phénomènes dynamiques, on ne peut leur accorder une place dans le domaine de la chimie ; elles doivent rester étrangères à la théorie de cette science.

§ 98. Les opérations chimiques sont subordonnées à l'influence de la pression, de la température et de l'énergie rayonnante. La pression exerce une action sur les transformations chimiques, c'est ce que prouvent les phénomènes de vaporisation, de dissociation, aussi bien que les phénomènes de fusion et de dissolution. Ceux-ci sont facilités ou contrariés selon qu'ils sont accompagnés de condensation ou de dilatation. L'étain dans sa forme cassante et légère nous en fournit un exemple remarquable puisqu'il se métamorphose, par la pression, en une espèce plus dense. De même le soufre plastique, ou prismatique, se transforme à la température ordinaire sous forte pression en soufre octaédrique plus dense ainsi que W. Spring l'a démontré. On peut provoquer en outre, par ce moyen, des condensations hétérogènes, comme le prouvent les expériences de Spring sur la compression des mélanges de métaux et de

soufre, ou des mélanges de métaux entre eux. Voir plus loin §§ 126, 130.

La chaleur provoque des combinaisons dans certaines conditions; c'est ce que prouve la dissolution de beaucoup de substances dans l'eau ainsi que la combustion. Mais elle peut également causer la décomposition puisqu'à une température assez élevée la tendance à la combinaison paraît annulée et que les activités chimiques disparaissent, la chaleur produisant une dissociation universelle. Les changements d'état dans la matière ainsi dissociée s'accomplissent ensuite par l'abaissement de la température et par l'augmentation de la pression qui favorise la combinaison chimique. L'énergie rayonnante produit aussi des transformations chimiques, c'est ce que prouve l'action de la lumière; le courant électrique provoque les décompositions chimiques par une action encore inexpliquée.

Mais on ne doit pas confondre l'activité chimique avec les agents dynamiques dont il vient d'être question. Elle est une des manifestations d'une force appartenant à la matière, qui porte celle-ci à la condensation et à l'identification ou à l'inverse selon que les conditions sont en faveur de l'une ou l'autre transformation. L'énergie déployée dans les transformations

d'état se fait jour également dans ces manifestations dynamiques ; elle est toujours la même dans son essence, soit qu'elle se manifeste dans les phénomènes de la dynamique, de la chimie ou de la biotique. Mais on verse dans l'erreur en confondant les activités dynamiques ou biotiques avec l'activité chimique.

CHAPITRE XIV.

SUPPLÉMENT.

§ 99. Ce chapitre a un double but : d'abord de combler certaines lacunes dans l'historique des idées émises dans les chapitres précédents, ensuite de développer davantage ces idées et de réaliser, jusqu'à un certain point, l'objet que nous avions énoncé dans l'avant-propos de la première édition de ce volume, savoir d'édifier la chimie sur une nouvelle base. Nous avons publié deux mémoires dans ce but depuis l'apparition de cette première édition ; ils seront numérotés à la suite de ceux qui se trouvent mentionnés dans notre premier chapitre.

18. Chemical integration. Mémoire lu devant l'Académie nationale des Sciences, à Washington, le 19 avril 1887 et publié dans l'*American Journal of Science* en août, puis dans le *Chemical News* du 23 septembre de la même année.

19. Integral Weights in Chemistry. Mémoire lu devant la section B de l'Association

britannique pour l'avancement des sciences, à Manchester, sept. 1887, et publié dans le *L. E. D. Philosophical Magazine*, oct. 1887.

Il convient de citer aussi deux autres articles bien qu'ils n'aient pas été imprimés, l'un est intitulé : *Les opérations chimiques dans leurs rapports avec la température et la pression* et l'autre : *Sur les séries progressives en chimie.* Ils ont été lus devant l'Académie nationale des Sciences à New-York, le 10 novembre 1887. Nous nous proposons de résumer dans les pages suivantes les vues contenues dans ces quatre mémoires. Les nombres placés entre parenthèses renvoient aux deux premiers articles.

§ 100. Les idées exprimées en 1853 dans l'article n° 4 dont il a été si souvent question dans les pages précédentes, ont été résumées en partie dans une note lue à l'Académie des Sciences de Paris, en 1855, note intitulée : *Sur les volumes atomiques* (1). Nous disions alors : « Puisque la combinaison chimique de deux corps doit être regardée comme une interpénétration de masses et non pas comme une juxtaposition des molécules, l'hypothèse atomique n'est pas nécessaire pour expliquer la loi des

(1) *Comptes rendus*, t. XII, p 77-81.

poids équivalents »... Et nous ajoutions : « Les densités nous fournissent ainsi un moyen de fixer les poids équivalents des gaz et des corps qui sont volatils sans décomposition. Il restait à déterminer si quelque loi aussi simple que celle de Gay-Lussac ne nous permettrait pas de fixer, par un moyen semblable, les équivalents des corps solides et non volatils (**18**). »

Nous avons touché ensuite, dans la même note, la question des séries progressives et homologues en disant : « Ces rapports d'homologie, loin d'être limités aux composés du carbone, ne sont que des exemples de cette harmonie numérique que voyait déjà Laurent, que Dumas a reconnue ensuite dans les équivalents des éléments et qui deviendra, pour la chimie, un principe d'une application aussi large que celui des poids et des volumes atomiques. » Nous avons ajouté aussi que nous avions entrepris nos travaux : « dans l'espoir de donner à la chimie minérale quelque chose de cette exactitude que possède déjà la chimie organique (**18**). »

§ 101. Dans une autre note, qui a été présentée également à l'Académie des Sciences, à Paris, en 1885, intitulée : *Sur les rapports entre quelques composés différents par* H^2 *et* O^2,

après avoir rappelé les conclusions citées plus haut relativement aux séries homologues, nous avons soutenu que des rapports analogues peuvent exister entre des corps différant par leurs proportions d'oxygène et d'hydrogène. Pour appuyer cette manière de voir en ce qui concerne les corps oxygénés, nous avons procédé alors à la comparaison des acides malique et tartrique, des chlorates et perchlorates, des sulfates, des carbonates et des sulfocarbonates, sous le rapport chimique aussi bien que sous le rapport cristallographique. On a comparé, relativement à l'hydrogène, les ammoniaques composées $NH^3 + n\,(CH^2)$ avec une base analogue, la pipéridine, appartenant à la série $NH + n\,(CH^2)$ et avec l'arsine, $AsH + CH^2$. Ces faits, disions-nous, « nous portent à admettre un rapport intime entre les corps différant par H^2 » (1) « aussi bien que par O^2 $(O = 8)$ » (**18**).

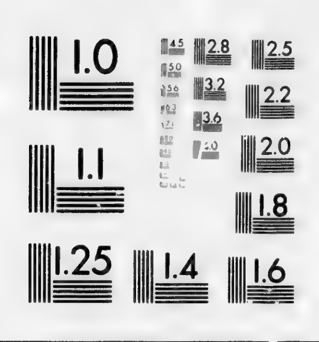
§ 102. Les recherches de J. P. Cooke sur les alliages cristallisés du zinc et de l'antimoine vinrent, à leur tour, à l'appui de cette manière d'envisager les séries homologues. Ces alliages accusent des différences considérables dans leur

(1) *Comptes rendus*, t. XLI, 1167.

composition malgré la similitude de leur forme cristalline ; Cooke en conclut que « le zinc et l'antimoine sont en état de s'unir dans d'autres proportions que celles de leurs équivalents chimiques, ou bien encore que la loi des proportions définies n'est pas si rigoureuse qu'on l'a cru jusqu'à présent (1). » En 1874, nous avons dit, en commentant les découvertes que Cooke avait fait connaître en 1860 : « On doit regarder ces alliages de composition variable, en partie comme des termes d'une série progressive de composés isomorphes d'antimoine et de zinc, de poids équivalent élevé, différant l'un de l'autre de n Zn^2, et en partie, probablement, comme des mélanges cristallisés de corps homologues et isomorphes. Cooke a nommé *allomérisme* le fait qui forme le fond de son idée et qu'il considère, à juste titre, comme devant jouer un rôle important en minéralogie. Nous avons évidemment affaire ici à un cas d'homologie et d'isomorphisme de termes d'une série homologue ; nous nous sommes déjà expliqué sur ce principe général qui comprend l'isomorphisme polymère de Scheerer (2) (**18**). »

(1) Cooke. *American Journal of Science*, 1883, XXXI, 310-316.
(2) Hunt, *Chemical and Geological Essays*, 447 et *Comptes rendus*, juin 1863.

IMAGE EVALUATION
TEST TARGET (MT-3)



6″

Photographic
Sciences
Corporation

23 WEST MAIN STREET
WEBSTER, N.Y. 14580
(716) 872-4503


2.8
2.5
3.2
2.2
2.0
1.8
1.0

§ 103. Les observations de Cooke ont été résumées dans le § 24; nous avons fait allusion aussi à des faits semblables, énoncés plus récemment par Schützenberger et par Boutlerow, qui réclament encore notre attention. Schützenberger a montré qu'à côté des types bien connus d'oxydes métalliques, il en existe d'autres dans lesquels les rapports pondéraux entre l'oxygène et le métal ne sont pas simples. « Les oxydes d'étain, de mercure, de cuivre, de plomb, de zinc, de manganèse et de fer accusent des différences dans la proportion d'oxygène qu'ils renferment selon le procédé suivi pour les préparer. Ainsi l'oxyde cuivrique, formé par la calcination de l'azotate, donne de l'oxygène quand on le dissout dans l'acide azotique; d'autre part, le fer prendrait la valeur Fe = 54 d'après l'analyse de l'oxyde ferrique obtenu aussi par la calcination de l'azotate si on lui assigne la forme Fe^2O^3, tandis que l'on aurait Fe = 56 pour l'oxyde obtenu par la calcination de l'oxalate de fer. En d'autres termes, il y a 24 parties d'O unies, dans le premier cas, avec 54 de fer et avec 56 dans le second cas (**18**). » Schützenberger a obtenu de même un oxyde du cuivre Cu^8O^4 et un autre, cristallisé, Cu^3O^2.

Les recherches de Haas et celles de Gibson

et Morrison, sur l'action de l'eau oxygénée sur divers oxydes, ont fourni des résultats semblables. Gibson et Morrison ont non seulement obtenu des oxydes de zinc et de cadmium plus oxygénés, mais encore des oxydes suroxygénés de magnésium et d'aluminium. Le peroxyde de zinc brun (déjà mentionné par Thénard) répondrait à la formule Zn^3O^5, ou Zn^5O^8, et aurait, d'après Haas, tous les caractères d'un oxyde défini. Le nouvel oxyde de magnésium répondrait à la formule Mg^5O^6 et le peroxyde de cadmium brun à Cd^4O^7; tandis que le peroxyde de manganèse aurait donné, avec l'eau oxygénée, Mn^2O^3 ou Mn^5O^8 (1). Les remarquables recherches de Franke (2) sur ce même métal ont fait connaître, outre un oxyde cristallisé Mn^5O^8, non seulement un oxyde volatil MnO^3, mais un oxyde gazeux, de couleur bleue, MO^4, correspondant probablement à l'oxyde osmique. Spring et De Boeck (3) ont, en outre, obtenu, il y a peu de temps, un oxyde hydraté, colloïdal, répondant à la formule Mn^7O^{21}.

§ 104. Ces rapports pondéraux nous conduisent à conclure que nous avons affaire ici,

(1) GIBSON et MORRISON. *Proc. Royal Soc. Edinburgh*, CXIX, 146. HAAS. *Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft*, XVII, 2249.
(2) FRANKE. *Journal für Prak. Chemie*, 1887, XIV, 166.
(3) *Bull. Soc. chimique de Paris*, XLVIII, 172.

comme dans le cas des composés hydrocarbonés qui manifestent des variations semblables, à des corps de constitution compliquée et de poids équivalent élevé, faisant partie d'une ou de plusieurs séries homologues dont les termes différeraient de la quantité constante M^2 ou O. De cette manière, on n'aurait pas seulement que $x\,(M^2O)$, $x\,(MO)$, $x\,(M^3O^4)$, $x\,(M^2O^3)$, $x\,(MO^2)$, $x\,(M^2O^5)$, $x\,(MO^3)$, $x\,(M^3O^7)$, $x\,(MO^4)$, mais des corps intermédiaires, de sorte que, si $x = 50$ dans le premier terme, on peut représenter ces différents oxydes (qui comprennent probablement plusieurs séries homologues) par la formule générale $M^{100}O^{50} + n\,O$.

Le coefficient de M se rapprocherait toutefois de 2000, d'après la loi des densités, pour les oxydes les plus condensés comme la périclase, la magnésite, la polianite, le quartz, la cassitérite.

Si nous posons l'oxygène $= O^{100}$ dans ces divers oxydes métalliques, nous aurons pour M les nombres 25, 28.5, 33.3, 40, 50, 57, 58.3, 60, 62.5, 66.6, 75, 83.3, 100, 125, 150, 200. L'existence de séries semblables est d'ailleurs bien démontrée pour les sulfures et les arséniures naturels. En tenant compte seulement des espèces reconnues par Groth [1], nous trouvons

[1] *Uebersicht der Mineralien*, 2te Auflage, 1882.

pour M les valeurs suivantes en prenant pour le soufre = S^{100} : 50, 57.1, 66.6, 70, 71.4, 77.2, 80, 83.3, 87.5, 100, 120, 125, 133.3, — 600, le dernier nombre se rapporte à un sulfure cristallisé de fer et de nickel décrit récemment par Mackintosh (1).

On obtient de même, pour les arséniures naturels, M = 33.3, 50, 66.6, 100, 150, 300, 500 avec As^{100}.

Ces relations ne sont toutefois qu'indicatives puisqu'elles sont déduites de formules incertaines.

§ 105. Les nombres les plus élevés affectant les métaux dans les séries précédentes des combinaisons oxygénées, sulfurées et arséniquées, sont ceux qui ont généralement été considérés comme représentant l'atomicité ou la valence de ces éléments, c'est-à-dire que, d'après la plupart des chimistes, ils expriment la capacité de saturation de ces corps. Cependant, la nécessité d'admettre la variabilité de la valence parle contre cette notion, comme l'a fait remarquer Mendelejeff, malgré les efforts que l'on a fait pour l'expliquer en supposant que des affinités peuvent demeurer *latentes*

(1) *Trans. Amer. Institute Mining Engineers*, 1887.

dans certaines conditions. Dans l'étude d'une combinaison chimique, il ne faut pas considérer la capacité de saturation d'un seul élément donné, mais plutôt l'équilibre d'un système maintenu par des forces qui appartiennent à chaque partie individuelle (¹). En d'autres termes, une espèce chimique est une grandeur intégrale qui demeure sans altération dans les conditions ordinaires de température et de pression. On ne connaît, dans la nature des choses, aucune raison contre l'existence d'un sulfure dans lequel le rapport pondéral du métal au soufre dépasserait 6 : 1, ou bien, contre celle d'un oxyde correspondant, dans lequel ce rapport dépasserait 2 : 1; c'est-à-dire que le soufre pourrait être octovalent et l'oxygène tétravalent ou même hexavalent. La faculté que possèdent certains métaux fondus, comme le cuivre, de retenir de l'oxyde en solution, ou bien, comme l'argent, d'absorber, dans certaines conditions, des quantités notables d'oxygène, paraît démontrer l'existence de certains sous-oxydes dont quelques-uns se décomposeraient à des températures plus basses.

Le cuivre qui se sépare sous forme filamen-

(¹) Mendeleljeff. The Periodic Law of Chemical Elements *Chemical News*, XLI, 108.

teuse pendant le refroidissement de certaines *mattes*, ou régules sulfurés, doit provenir de la décomposition d'un sulfure instable. Il y a longtemps aussi que nous avons signalé la séparation d'un régule de cuivre d'une portion de fer métallique ainsi que du fer oxydulé, les deux espèces se trouvant disséminées dans la masse refroidie de sulfure cuivreux cristallisé (1).

§ 106. Si, comme nous l'avons fait pour les oxydes, les sulfures et les arséniures, nous passons maintenant à tous les hydrocarbures connus et si nous calculons leur formule en partant de C^{100}, nous obtiendrons pour C : H des rapports aussi variés que ceux que nous avons trouvés pour les combinaisons de M avec O, S et As. Les combinaisons métalliques étant pour la plupart fixes et insolubles, le moyen de déter-

(1) Une matte, provenant d'une première fusion de pyrite cuprifère grillée, contenait 45 °/₀ de cuivre, avec un peu de zinc; elle était fortement magnétique. Traitée par l'acide azotique, ou par le brome, elle donna un résidu de 10 °/₀ de fer oxydulé magnétique. En outre, elle précipitait du cuivre métallique, et du plomb, des solutions de sels de ces métaux et elle abandonnait la plus grande partie de son fer aux acides étendus avec dégagement d'hydrogène libre mêlé d'hydrogène sulfuré, ce dernier provenant apparemment de l'action de l'hydrogène naissant sur le sulfure métallique. Ces faits nous portent à regarder cette matte comme un mélange intime de fer métallique, de fer oxydulé et de sulfures. *Trans. Amer. Assoc. Adv. Science*, 1873, p. 143.

miner directement leur poids équivalent nous fait défaut. Au contraire, pour les hydrocarbures, les propriétés chimiques sont suffisamment connues, tant par leur composition centésimale et leur densité de vapeur, que par leurs modes de formation, pour que nous soyons en état de leur assigner leur place dans les grandes séries homologues. En outre, nous pouvons écrire, pour chacun d'eux, des formules rappelant leur origine ainsi que les résultats qu'on peut prévoir par la métagenèse chimique. Les composés métalliques fixes et insolubles, de leur côté, ne peuvent, le plus souvent, être étudiés chimiquement que par des procédés provoquant leur décomposition plus ou moins complète.

Les nombres exprimant les rapports pondéraux de ces composés, montrent que nous avons affaire, ici, avec des poids équivalents élevés ainsi qu'avec des proportions moins simples que celles que l'on observe dans les oxydes volatils, les sulfures et les chlorures. Ce sont des faits et des considérations de cette espèce, comme nous l'avons vu (§ 103), qui ont porté J. P. Cooke, puis Schützenberger et Boutlerow à mettre en doute la rigueur de la loi des proportions définies. Boutlerow admettait que le poids

atomique du carbone pouvait varier de 12.0 à 11.8 et que cet élément subissait un changement dans sa valeur chimique. En d'autres termes, la quantité de carbone qui se combine à 32 parties d'oxygène pourrait varier de 12.0 à 11.8 et fournirait des composés semblables dans leurs propriétés chimiques mais non identiques. De même Schützenberger admet, pour les éléments, des variations en deçà ou au delà d'un point de stabilité maximum que les éléments atteignent d'ailleurs le plus souvent. D'après lui, ces résultats « conduisent directement à conclure que la loi des proportions définies n'est pas rigoureuse, à moins qu'on ne veuille admettre, dans chaque cas particulier, l'existence de composés plus oxygénés, ou moins oxygénés, que ceux connus jusqu'à présent, et qui se trouvent mélangés avec le produit principal de la réaction (1). »

Cette explication des faits que Schützenberger, Boutlerow et Cooke repoussent cependant, se rapproche de celle que nous sommes porté à admettre. Nous croyons pourtant que les

(1) Voir pour les articles de Schützenberger et de Boutlerow, le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1883, XXXIX, 257-263, le *Journal de la Société chimique russe*, 1882, pp. 208-212 et le *Journ. Chem. Soc. London*, XLII, 922 (en extrait).

oxydes renfermant une proportion d'oxygène plus ou moins grande que d'ordinaire ne sont pas nécessairement des mélanges, mais (à quelques exceptions près) des oxydes définis intermédiaires, constituant les termes de grandes séries homologues.

§ 107. Schützenberger repousse l'idée d'après laquelle ces variations de composition seraient dues à la présence de composés plus ou moins oxygénés pour le motif évident que la chose est inadmissible quand on a affaire à des corps gazeux, comme l'anhydride carbonique et la vapeur d'eau. Selon lui, la proportion d'hydrogène à l'oxygène (H : O) varierait de 1,00 : 7,95 à 1,00 : 8,15, en poids, dans l'eau obtenue en réduisant l'oxyde de cuivre par l'hydrogène au rouge : la proportion correspondant exactement au rapport volumétrique 2 : 1, étant très approximativement 1,00 : 7,98. L'eau renfermant, de cette façon, un excès d'oxygène, aurait, d'après Schützenberger, bien qu'elle soit neutre, un pouvoir oxydant ; le même fait s'observerait à l'aide de l'anhydride carbonique renfermant un excès d'oxygène.

§ 108. Cooke était déjà arrivé, en 1860, à une conclusion semblable à celle de Schützenberger et de Boutlerow, savoir que la loi

des proportions définies n'est pas aussi rigoureuse qu'on l'a toujours supposé et que les nombres proportionnels des éléments peuvent varier entre certaines limites.

En discutant, en 1883, les vues de Schützenberger et de Boutlerow, Cooke fait remarquer que « des opinions semblables sont certainement révolutionnaires et, dans le cas où elles prévaudraient, les bases de la philosophie chimique devraient être renversées. On ne peut plus regarder la combinaison chimique comme une juxtaposition des particules définies et invariables que nous nommons atomes, mais on doit la considérer comme la *saturation réciproque* ou l'*interpénétration* de masses qui peuvent varier suivant la force des énergies chimiques qu'elles possèdent à un moment donné. Cette manière de concevoir les choses est incompatible avec l'hypothèse atomique ainsi qu'avec tout ce que la chimie moderne en a déduit. » Cooke ajoute que tout en regardant cette hypothèse comme « la seule base sur laquelle on puisse élever aujourd'hui une philosophie intelligible » de la chimie, il est pourtant « plus porté à se rallier à l'idée que toutes les différences observées dans les corps se rapportent à des causes dynamiques, et que l'hypothèse atomique n'est qu'un

expédient provisoire pour présenter à l'esprit les faits de la chimie ([1]). »

§ 109. Nous l'avons déjà dit, nous ne partageons pas la manière de voir de Cooke, de Schützenberger et de Butlerow; pour nous, les faits que l'on a regardés comme des exceptions à la loi des proportions définies sont au contraire une manifestation de cette loi sous une forme plus complète. Dans l'état actuel de nos connaissances, nous considérons les lois des poids et des volumes, en chimie, comme des lois exactes et invariables. Pour nous qui, depuis 1853, avons combattu l'hypothèse atomique comme contraire à une saine philosophie, tout en nous efforçant d'édifier un nouveau système chimique sur des bases dynamiques, nous avons vu avec plaisir le Professeur Cooke, jadis l'un des défenseurs les plus habiles de cette célèbre hypothèse, conduit à la considérer aujourd'hui comme « un expédient provisoire (**18**). »

§ 110. Il s'agit maintenant de savoir si l'on peut admettre l'existence à l'état de gaz, c'est-

([1]) *American Journal of Science*, (1883) XXVI, 310, 316.

M. Cooke s'exprime textuellement comme il suit : « Draw to that view of nature which refers all differences between substances to dynamical causes and which regards the atomic theory as only a temporal expedient for representing the facts of chemistry to the mind. »

à-dire de vapeur aqueuse, d'une espèce ayant la composition trouvée par Schützenberger pour l'eau avec un excès d'oxygène (§ 107). Par analogie avec les oxydes dont il a été question, nous ne pouvons supposer l'existence d'autres composés d'oxygène et d'hydrogène que les deux que l'on connaît aujourd'hui, de sorte qu'en dehors „ du maximum de stabilité „ réalisé par l'eau ordinaire, il pourrait exister par exemple un oxyde $H^{100} O^{50} + O$.

Nous pouvons supposer, de plus, qu'une combinaison semblable donne lieu à la formation d'une espèce condensée, mais encore gazeuse, dont le poids équivalent serait représenté par cette formule et qui correspondrait à la vapeur d'eau formée sous pression au-dessus de son point critique ; celle-ci étant une espèce condensée de cette nature et ayant les rapports de 100 : 50, comme nous chercherons à le démontrer plus loin, tandis que l'autre serait l'espèce plus oxygénée avec le rapport 100 : 51. Si, maintenant, ces deux espèces pouvaient subir une dissociation homogène semblable — comme cela a lieu dans le cas de la vapeur hexade de soufre ou la vapeur tetrade de fluorure d'hydrogène ou bien la vapeur diade d'iode - nous trouverions que le rapport 1,0 : 8,142

(c'est-à-dire bien près de ce que Schützenberger a obtenu) correspond à (H^{100} O^{51}) : 50, tandis que pour la vapeur d'eau ordinaire, le rapport volumétrique de l'hydrogène à l'oxygène est 2 : 1, et le rapport pondéral 1,0 : 7,9816, c'est-à-dire correspondant à (H^{100} O^{50}) : 50.

Ces chiffres choisis au hasard pouvant servir comme exemple, on remarquera que le poids équivalent de l'espèce hypothétique H^{100} O^{51} = 898,16 à laquelle on peut attribuer une existence éphémère avant sa dissociation, n'est pas de beaucoup plus élevé que les poids trouvés pour les vapeurs d'iodure d'étain et d'iodure d'aluminium Sn I^4 = 534,1 et Al^2 I^6 = 813,2 et en tout cas beaucoup inférieur en densité aux vapeurs formées sous pression dont nous allons nous occuper (§§ 116-124).

§ 111. Le principe de la condensation et de la dilatation chimique est universel, c'est-à-dire que l'on ne peut assigner une limite, du moins en théorie, ni à la condensation ni à la dissociation, au moins tant que celle-ci n'a pas conduit à une matière primordiale. La dissociation homogène s'observe, comme on le sait, dans les corps simples aussi bien que dans les corps composés comme l'acide fluorhydrique, le peroxyde d'azote, l'acide acétique, la paraldéhyde et

l'essence de térébenthine. Dans les conditions qui ont pu être réalisées jusqu'à présent, l'hydrogène, le corps le plus léger, ne se modifie pas chimiquement sous l'action de la chaleur; en outre, « si l'on prend pour unité le poids de deux portions de cet élément ($H^2 = 2.0$), le poids d'un volume égal de tout autre gaz, ou vapeur, exprimera son poids équivalent; c'est-à-dire le poids d'un volume équivalent. Dans l'hypothèse atomique, ce poids exprime le *poids moléculaire*, les soi-disant *poids atomiques* étant les poids de portions correspondant à $H^1 = 1.0$. »

§ 112. « Les espèces ordinaires ou normales de l'oxygène, du chlore, ainsi que du brome et de l'iode à l'état de vapeur sont donc, comme le gaz hydrogène, doubles ou diades, tandis que l'ozone et la vapeur de sélénium au-dessus de 800° sont triples ou triades et la vapeur de soufre sextuple ou hexade au-dessous de 550°. Toutefois, ces derniers se résolvent tous, à des températures élevées, en espèces doubles ou diades. Le poids quadruple du phosphore et de l'arsenic en vapeur, subit une transformation semblable suivant Mensching et Victor Meyer, tandis que la vapeur de l'antimoine est double ou simple et celle de l'iode également simple aux environs de 1500°. Ce même dédoublement est

partiellement atteint par le brome et le chlore à des températures élevées. On sait, d'autre part, que le mercure et le cadmium ne fournissent que des vapeurs simples (18). « La dissociation homogène, sous l'influence de la chaleur, devient évidente, en outre, par les transformations subies par les corps composés dont il a été fait mention plus haut. » Ces espèces ayant à la fois des compositions centésimales identiques et des poids spécifiques différents, sont, pour nous, des grandeurs intégrales et, par conséquent, nous avons désigné leurs poids équivalents, plus ou moins élevés, comme des poids intégraux. Une espèce chimique se comporte comme un tout à l'égard des agents qui ne produisent pas sa dissociation, c'est-à-dire comme une chose intégrale. Elle se produit, dans le cas d'une association homogène dans les gaz ou les vapeurs, par la condensation en un seul volume d'un nombre quelconque de volumes d'espèces moins denses. La désignation d'espèces polymères, affectée à ces espèces condensées, comporte l'idée d'une structure compliquée résultant d'additions successives et non pas d'une chose intégrale : c'est pour cette raison que nous désirons éviter l'emploi du mot polymère (18). »

Le poids spécifique d'une espèce à l'état de gaz ou de vapeur, à la température et à la pression normales, varie proportionnellement à son poids équivalent. Comme ce poids n'est rien autre chose que le poids spécifique lui-même du gaz ou de la vapeur, quand $H^2 = 2$, on peut, en dehors de toute hypothèse, le désigner comme le poids intégral de l'espèce (19). »

§ 113. Bien que la dissociation ne s'arrête, théoriquement, qu'à la production des espèces d'une très grande ténuité, et qu'on peut l'admettre comme plus complète, dans certains corps célestes, que sur la terre où elle se trouve bornée par les conditions actuelles de température et de pression, il se pose la question de savoir quelles sont ses limites dans les conditions que nous pouvons réaliser? N'étaient les faits observés pour le brome et le chlore à des températures élevées, on pourrait prendre leurs poids intégraux, ou celui-ci de l'hydrogène, comme marquant cette limite. Nous avons déjà insisté sur l'évidence de la dissociation dans le cas des espèces composées. Dans les cas ordinaires de combinaison d'espèces gazeuses différentes, par exemple dans celui de la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, il se produit une condensation ;

le volume de l'oxygène disparaissant dans celui de l'hydrogène. Dans la formation de l'acide chlorhydrique, on n'observe pas, à la vérité, de condensation semblable, le volume du produit est la somme des volumes des composants. Nous concluons de là, comme nous l'avons dit déjà en 1853 (§ 4), qu'il se produit une combinaison suivie, sans délai, d'une dissociation homogène, de sorte que l'on n'est pas en état d'observer la phase intermédiaire. L'espèce provenant de la combinaison de l'hydrogène H^2 avec le chlore Cl^2 est aussitôt décomposée en deux équivalents d'acide chlorhydrique, $H^2 Cl^2 = 2 H Cl$ et les deux actions d'association hétérogène et de dissociation homogène se suivent sans intervalle appréciable, de sorte que l'on n'observe aucun changement de volume. Mais, bien que l'on ne puisse pas arrêter la formation de l'acide chlorhydrique dans la première phase, et que le corps $H^2 Cl^2$ nous reste dès lors inconnu, on a cependant découvert un corps correspondant parmi les dérivés du fluor. La combinaison de l'hydrogène et du fluor — qui se produit directement, avec explosion, même dans l'obscurité, d'après Moissan — aurait, d'après les observations de Gore, à 100° et au delà, une densité corres-

pondant à H Fl, ou à vingt fois le poids de l'hydrogène. Cependant, Mallet a trouvé, en 1881, que la densité de vapeur de l'acide fluorhydrique à 30° est le double de la précédente, ou quarante fois le poids de l'hydrogène, ce qui donne $H^2 Fl^2$. Mais à des températures un peu plus élevées, il se produit une dissociation homogène qui conduit à la formation de 2HFl [1].

§ 114. Nous avons soutenu, dès 1848, que l'allotropie des corps simples est de même nature que le polymérisme des hydrocarbures et qu'elle provient de condensations plus ou moins grandes. Celles-ci se manifestent par les différences de poids spécifiques, tant dans les corps gazeux que dans les corps solides, c'est ce que nous avons déjà exposé dans le § 5. En revenant, en 1887, sur la question de l'association homogène, ou du polymérisme, et sur les progrès réalisés sur ce sujet depuis 1848, nous avons dit qu'en présence de l'instabilité de certaines espèces gazeuses et volatiles, on peut admettre l'existence, « entre certaines limites de température et de pression, d'autres corps polymères comparables à la vapeur condensée du soufre S^6, ou de la di-pentine 2 ($C^5 H^8$).

[1] *American journal of Chemistry*, III, 189.

Les recherches de Cagnard de Latour, de Drion et d'Andrews, sur la transformation des liquides en gaz, ont, sous ce rapport, une importance capitale ; elles contribuent à élargir le cercle de nos idées sur le polymérisme dans les vapeurs, sous forte pression (§ 53). »

§ 115. Cagnard de Latour a établi par des expériences faites en 1822-23 ([1]) que l'éther, l'alcool, le naphte et même l'eau, se résolvent complètement en vapeurs denses quand on les chauffe, à une température suffisamment élevée, dans des tubes scellés dont la capacité est double ou quadruple du volume du liquide. Drion ([2]) a confirmé, en 1859, l'exactitude de ces observations pour ce qui regarde l'éther. Il a obtenu aussi des résultats semblables au moyen du chlorure d'éthyle et, en outre, il a observé que le coefficient de dilatation du liquide augmente très rapidement avec la température. A 130° le chlorure d'éthyle est une fois et demie aussi dilatable que l'air, et à 170°, il se transforme en une vapeur lourde dont on a déterminé la densité à des températures différentes. Thilorier avait déjà observé que la dilatation de CO^2 liquide est plus grande

([1]) *Annales de Chimie et de Physique* [2] XXI, 127-178

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, XXII, 410.

que celle de l'air à des températures comprises entre 0° et 30°. Drion fait remarquer, à la suite de ses recherches, que cette grande dilatabilité des liquides est un fait général. Les travaux de beaucoup de physiciens sont venus confirmer la conclusion de Drion ; ils ont montré que le coefficient de dilatation des liquides augmente rapidement, sous pression, avec la température et qu'il dépasse bientôt de beaucoup celui de l'air.

§ 116. En 1861, Thomas Andrews fit l'étude de l'anhydride carbonique. Il observa également que ce corps passait de l'état liquide à l'état gazeux sous pression et il trouva qu'au-dessus de $30{,}92^{\circ}$ l'état gazeux persistait même sous une pression de 300 atmosphères. Mais à une température inférieure, le gaz passe de nouveau à l'état liquide sans transition brusque. W. Allen Miller soumit ces observations à une discussion dans la 3me édition de sa Chimie physique, 1863, conjointement avec celles de Cagnard de Latour, de Thilorier et de Drion. Il traite, dans cet ouvrage, du fait général du passage d'un corps de l'état liquide à l'état gazeux, en dehors de la grande augmentation ordinaire de volume, ou bien, en d'autres termes, de la production à haute température, de vapeurs très denses ; il

conclut « qu'il existe pour chaque corps, une température au-dessus de laquelle l'état liquide ne reparaît plus, quelle que soit la pression. » Il s'en suit que pour liquéfier certains corps tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, il faut aider la pression par l'action d'un froid suffisant; d'ailleurs, c'est de cette façon qu'on a réalisé, depuis, la liquéfaction de ces gaz.

§ 117. En même temps, Miller appela l'attention sur le fait que les vapeurs denses de l'éther et de l'alcool, observées d'abord par Cagnard de Latour, n'ont pas, à la température où elles se produisent, la tension qui reviendrait à la vapeur *normale* dans les mêmes conditions. D'après Cagnard de Latour, la pression de la vapeur dense d'éther serait 37,5 atmosphères à 188°, et celle de l'alcool 119 atmosphères à 258,7°, « tandis que l'éther devrait exercer une pression de 157 atmosphères et l'alcool au moins 318 atmosphères, en faisant le calcul dans l'hypothèse où la loi de Mariotte serait encore applicable dans ces conditions. » Miller fait observer aussi que la tension de ces vapeurs augmente plus rapidement que celle de l'air dans les mêmes conditions sitôt que l'état de vapeur dense est atteint. De l'air dont la tension serait 37,5 atmosphères à 188° exercerait une pression

de 42.4 atmosphères à 250° et de 48.6 atmosphères à 325°, tandis que les pressions des vapeurs denses d'éther, à ces températures, sont respectivement de 86.3 et de 130.9 atmosphères.

D'après cela, un liquide volatil passerait (1), sous pression, à l'état de vapeur très dense dont la tension serait beaucoup plus faible à son point de formation que celle de la vapeur normale du même liquide; (2) cette vapeur anormale aurait, en outre, un coefficient de dilatation plus grand que celui de l'air ou de la vapeur d'eau et ce coefficient, au lieu d'être constant, comme dans le cas de ces derniers corps, irait toujours croissant. On le voit, ces phénomènes concordent avec ce que l'on a observé au sujet du soufre; celui-ci donne une vapeur dense, S^6, près de son point d'ébullition et celle-ci se résoud, à des températures plus élevées, en une vapeur correspondant au soufre S^2. Les modifications analogues de la vapeur d'iode et de l'acide fluorhydrique sont d'autres exemples du même fait.

§ 118. La suite des remarquables recherches faites par Andrews sur ce sujet, fait partie de deux conférences qu'il a données à la Société royale de Londres, en 1869 et 1876; la première est intitulée : *La continuité dans l'état gazeux*

et liquide de la matière et l'autre : *L'état gazeux de la matière*. L'état gazeux idéal, ou parfait, est à peu près atteint, sous la pression ordinaire, dans les vapeurs, à des températures éloignées du point d'ébullition; les écarts de cet état idéal devenant alors peu considérables. Dans cet état, la matière obéirait complètement aux forces extérieures: le volume varierait « en raison inverse de la pression et le cœfficient de dilatation demeurerait constant. Mais, suivant Andrews, il y aurait, « dans les gaz et les vapeurs ordinaires, deux causes perturbatrices diamétralement opposées : selon la nature des gaz et les conditions de température et de pression, l'une de ces causes l'emporterait sur l'autre. L'une de ces perturbations est due aux forces intérieures qui tendent à produire une diminution de volume; l'autre provient des conditions qui s'opposent à une diminution de volume autre que celle qui se produit dans un gaz parfait; il résulte de là que le gaz subit une diminution de volume moindre qu'un gaz idéal soumis à la loi de Mariotte. »

La résistance qu'opposent à un changement de volume les liquides ordinaires, quand on les

(1) *Philos. Trans.*, 1869, part. I, 578-589; 1876, I, 421-449.

soumet à l'action de la pression, est très grande; dans les liquides du genre de l'anhydride carbonique, elle est plus faible, mais elle augmente avec la pression. « La résistance des liquides et des gaz aux pressions capables d'amener une diminution de volume, prouve l'existence d'une force intérieure *expansive* ou *résistante*. D'autre part, on ne comprend que difficilement la diminution de volume brusque qui se produit, en dehors d'une augmentation de pression extérieure, quand on comprime un gaz à une température quelconque, inférieure à sa température critique, jusqu'à lui faire occuper le volume où commence la liquéfaction, si l'on n'admet qu'à ce moment entre en jeu une force moléculaire attractive dont l'effet est de triompher de la résistance que rencontre la force extérieure pour diminuer le volume. »

§ 119. Les observations mentionnées dans le § 116, montrent que la distinction à faire entre l'état gazeux et l'état liquide n'est pas encore bien définie. D'après Andrews, « en variant les conditions de pression et de température, mais en restant cependant toujours audessus de 30,92, les grands changements de densités qui se produisent alors provoqueraient, dans l'anhydride carbonique, des mouvements

d'oscillation ressemblant, jusqu'à un certain point, à ces traînées de réfraction différente dues au mélange de liquides de densité inégale ou de colonnes d'air chaud et d'air froid.

L'état gazeux et l'état liquide ordinaire ne sont que des variations éloignées d'une même condition de la matière ; ils peuvent passer de l'un à l'autre par des transitions si peu sensibles que l'on ne peut saisir une discontinuité. Ce ne sont que des stades différents d'une longue suite de transformations physiques continues. « Dans certaines conditions de température et de pression, il est vrai, l'anhydride carbonique se trouve dans un état que l'on peut qualifier d'instable ; puis il passe subitement, avec dégagement de chaleur, et sans le concours d'une augmentation de pression ou d'un abaissement de température, au volume que l'on ne saurait réaliser autrement que par un procédé long et détourné. On observe une différence marquée pendant le changement brusque qui s'effectue alors, entre les caractères optiques et les autres propriétés physiques de la partie d'anhydride carbonique qui s'est résolue en un moindre volume et celle qui est encore dans l'état primitif. » Andrews fait remarquer, relativement à l'anhydride carbonique, lorsque

cette substance se trouve à 35°,8 sous 108 atm. où son volume est réduit à $\frac{1}{430}$ de celui qu'elle occupe sous la pression ordinaire, « qu'il est impossible de dire si l'on a affaire à un corps liquide ou à un corps gazeux. » « Nous n'avons aucun motif à faire valoir plutôt en faveur de l'un des états que de l'autre. »

Andrews a observé des phénomènes semblables à l'aide de l'oxyde azoteux, de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque, du sulfure de carbone, de l'éther. Tous ces corps ont présenté, à des températures et sous des pressions déterminées, des points critiques, des changements brusques de volume et des mouvements d'oscillations. « On peut définir *la vapeur* en disant qu'elle est un gaz qui se trouve à une température en dessous de son point critique. »

En 1879, Sajotschewsky [1] publia les résultats d'une série de recherches semblables qu'il avait entreprises sur plusieurs liquides. Il trouva la température critique de l'éther à 190°, sous la pression de 36.9 atmosphères et celle de l'alcool à 234°,3, sous la pression de 62,1 atmosphères.

(1) *Beiblätter*, III, 782.

§ 120. Les recherches de J. B. Hannay et James Hogarth sur les vapeurs denses, intitulées : *Sur la solubilité des solides dans les gaz* ([1]) (1880), fournissent des renseignements importants sur ce sujet. La température critique de l'alcool pur a été trouvée à 134°,6, sous la pression de 65 atmosphères, comme moyenne de plusieurs expériences. En poursuivant leurs études, ils virent qu'une solution saturée d'iodure de potassium dans quarante parties d'alcool passait complètement à l'état gazeux un peu au-dessus de la température critique de l'alcool pur et, en outre, que de la vapeur d'alcool dissolvait totalement un cristal d'iodure de potassium à la température de 300° quand elle se trouvait ramenée, par la pression, au volume qu'avait l'alcool liquide. On obtient des résultats semblables avec des solutions de bromure de potassium, de chlorure de cobalt et de chlorure ferrique. Ces derniers conservaient, à l'état de vapeur, leurs couleurs caractéristiques, bleue et jaune, bien qu'une modification lente, due probablement à la formation de chlorure d'éthyle, se produisît dans la solution alcoo-

([1]) *Proc. Royal Soc.* London, XXIX, 324, et *Chemical News*, XLI, 103-106.

lique du chlorure ferrique ainsi que dans une solution de celui-ci dans l'éther. Une solution de chlorure de calcium anhydre dans l'alcool, passait également à l'état de vapeur, bien qu'à 230° la solution se fût divisée en deux couches superposées; celles-ci dépassèrent successivement le point critique à 250° et 255°. Quand la température diminuait, le liquide le plus dense se reformait le premier, ce qui prouve, d'après les auteurs, qu'il s'était formé une combinaison définie entre le chlorure et une partie de l'alcool. On observa des phénomènes semblables avec des solutions de chlorure ferrique. Les spectres d'absorption des solutions alcooliques de chlorure de cobalt et de chlorophylle restent les mêmes au delà du point critique. Une solution de soufre dans le sulfure de carbone a passé aussi, sans changement, le point critique et le sodium parut se dissoudre dans l'hydrogène condensé, à une température élevée. Les expériences donnent, d'après l'expression des auteurs, « une preuve nouvelle de la continuité parfaite de l'état liquide et de l'état gazeux, ainsi qu'une preuve complète de la solubilité des corps solides dans les gaz. »

§ 121. L'eau a également un point critique. Cagnard de Latour le fixe aux environs du

point de fusion du zinc, c'est-à-dire non loin de 400°; elle se résoud alors en près de quatre volumes de vapeur dense; mais il est difficile d'expérimenter avec cette substance tant par suite de l'élévation de la température qu'à cause de l'action de l'eau sur le verre, action non entièrement suspendue par l'addition de carbonate de sodium. Cependant MM. Hannay et Hogarth ont observé que l'eau dissout, au-dessus de son point critique, de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de zinc. D'après d'autres expériences, il paraît que ces auteurs auraient trouvé un dissolvant gazeux pour le carbone. On aurait même obtenu des cristaux ayant les propriétés chimiques et physiques du diamant (1). Cependant ces expériences sont encore sujettes à caution.

Il serait difficile de s'exagérer l'importance du pouvoir dissolvant des gaz et des vapeurs ainsi que de la continuité, non moins significative, des gaz et des vapeurs avec l'état liquide et l'état solide de la matière, pour la physiologie minérale et pour la géogénie. Hannay a montré que le verre absorbe de grandes quantités d'oxygène et d'anhydride carbonique, à 200° et

(1) HANNAY and HOGARTH. *Chemical News*, XLI, 106, et N. MASKELYNE, id. 92.

sous une pression de 200 atmosphères; celles ci restent dissoutes quand le refroidissement s'opère sous pression ([1]) ; elles se dégagent lentement, en grande partie du moins, à 300° et elles sont brusquement expulsées quand le verre est porté rapidement à son point de fusion; on obtient alors une masse spongieuse. A ce propos, on pourrait mentionner les observations déjà anciennes de Spallanzani, ainsi que celles de Damour et de Boussingault ([2]), sur la transformation de l'obsidienne, ou verre volcanique, en ponce, dans des circonstances analogues, par suite du départ de matières volatiles, soit de l'eau, soit de l'azote, avec un peu d'acide chlorhydrique. Les recherches de Charles Sainte-Claire Deville sur les phénomènes du trachytisme ([3]); celles de Tilden et de Shenstone, sur la combinaison de divers sels avec l'eau à des températures élevées, ainsi que la discussion dont nous les avons fait suivre, § 73, devraient être prises également en considération ici ([4]).

§ 122. Les expériences de Cagnard de Latour sur l'alcool ont été faites au moyen d'un liquide

([1]) Id. XLIV, 3.
([2]) *Annales de chimie et de physique*, (4) XXIX, 543.
([3]) Sur le trachytisme des roches; *Comptes rendus*, XLVIII, 15-23.
([4]) *Mineral Physiology and Physiography*, 220-222.

dont le poids spécifique était 0,844, c'est-à-dire qu'il renfermait environ 18 % d'eau. MM. William Ramsay et Sidney Young ([1]) ont trouvé récemment pour la température critique de l'alcool, 243°. A cette température on cessait de distinguer le gaz du liquide sous une pression d'environ 47700 mm., soit 63 atmosphères. Le gramme d'alcool qui occupe un volume de 1^{cc},2403 à 4°, remplit environ 3^{cc},5 au point critique, de sorte que le poids spécifique de la vapeur dense est alors près de 0,28 (l'eau étant 1.00).

Dans un mémoire plus récent sur *La Nature des Liquides*, MM. Ramsay et Young touchent la question de savoir pourquoi la loi de Boyle sur les volumes des gaz, et la loi de Gay-Lussac sur leur dilatabilité, ne se vérifient plus aux environs du point de liquéfaction ou sous de fortes pressions. Ils se demandent si la densité anormale des vapeurs " n'est pas due, dans une certaine mesure, à une union chimique des molécules? " " A toute température inférieure au point critique, la pression augmente avec la diminution de volume du gaz jusqu'à ce qu'un maximum soit atteint, et, quand la pression devient constante, il se produit un changement

([1]) *On the Chemical Properties of Alcohol. Philos. Trans.*, 1886, I.

d'état. » Les auteurs se demandent encore si la raison de la liquidité est simplement d'ordre physique, ou bien si elle ne réside pas dans la formation de groupes de molécules déterminés, comme le montre aussi Naumann. On se le rappelle, Playfair et Wanklyn (1) avaient déjà émis une idée semblable, en 1861 : Naumann l'a défendue également dans ses recherches sur la densité de vapeur de l'acide acétique en 1870 (2). Mais MM. Ramsay et Young pensent, au contraire, que « les molécules des liquides stables, c'est-à-dire des liquides qui n'éprouvent pas de dissociation hétérogène pour la chaleur, ne sont pas plus compliquées que les molécules des gaz ; » les anomalies observées auraient, d'après eux, plutôt des causes physiques que des causes chimiques.

§ 123. Dès le début, les auteurs paraissent gênés par le principe qu'ils adoptent savoir que « le concept fondamental en chimie, aussi bien qu'en physique, est la constitution moléculaire et atomique de la matière ; » leurs conclusions semblent se ressentir, comme chez d'autres d'ailleurs, de la difficulté de distinguer les limites entre la physique et la chimie (§§ 11, 97, 124).

(1) *Trans. Roy. Soc. Edin.* XXII.
(2) *Annalen der Chem. u. Pharm.*, CLV, 325.

L'état gazeux parfait de la matière n'existe qu'entre certaines limites de température et de pression, alors seulement elle est soumise complètement aux influences extérieures qui règlent son volume d'une manière constante et déterminée. L'étude de variations de cette espèce rentre dans le domaine de la dynamique, c'est-à-dire dans l'histoire physique de la matière. Mais l'effet de ces influences extérieures est modifié par deux causes de perturbation interne indiquées par Andrews, l'une provoquant la condensation et l'autre agissant en sens inverse, ou bien, par " la tendance de la nature à l'unification, la condensation ou l'identification " (§ 14) et par la tendance contraire. " L'activité chimique de la matière consiste dans le pouvoir d'opérer des changements de ce genre (§ 3), " et toutes les perturbations internes, bien qu'elles soient accompagnées de phénomènes dynamiques nouveaux et favorisées par des changements de température et de pression comme par l'énergie rayonnante, sont de nature chimique. Les changements internes qui s'opposent à l'action normale de la température et de la pression sur les gaz et les vapeurs aux environs de leur point de condensation, ou sous de fortes pressions, dans les cas examinés par Ramsay et Young, sont

du même ordre que ceux qui se produisent, dans des conditions semblables, dans la vapeur de soufre, d'iode, d'acide fluorhydrique; ils ne peuvent en aucune façon, pensons-nous, ne pas rentrer dans le domaine des phénomènes chimiques.

La pensée que MM. Ramsay et Young attribuent à Naumann et à d'autres chimistes, savoir qu'il faut chercher l'explication des écarts des lois relatives à la température et à la pression, « à la formation de groupes de molécules plus ou moins compliqués » revient à celle que nous avons toujours émise depuis 1853, si on la dégage de la forme que lui donne l'hypothèse moléculaire (§§ 20-22). Son application aux liquides et aux solides, aussi bien qu'aux gaz denses et aux vapeurs, nous a paru fournir la seule interprétation intelligible des faits bien connus de la chimie. La loi de la dilatation est exacte pour les liquides, comme pour les gaz, entre certaines limites de température; mais en dehors de là, aux environs du point critique, l'augmentation rapide de la dilatation trahit, comme la dilatation de l'eau en dessous de 4°, la formation d'espèces moins condensées ayant des poids équivalents moins élevés, qui passent à l'état de vapeurs denses au-dessus du point critique.

§ 124. Nous avons fait ressortir plus haut (§ 85-88) les analogies de la vaporisation et de la condensation des vapeurs, comme Henri Sainte-Claire Deville l'avait fait en 1857-66. Ces idées ont été bien résumées, plus tard, dans son rapport de 1873, où il dit qu'Isambert, dans ses recherches sur les combinaisons de l'ammoniaque et des chlorures « non seulement démontre l'analogie entre les phénomènes de dissociation et de vaporisation, mais en établit le parallélisme complet. » Suivant Deville, il n'y a aucune différence, d'après cela, entre les phénomènes physiques et les phénomènes chimiques, ou plutôt, le passage des uns aux autres se fait par des variations continues. » On peut dire, en guise de commentaire à cette déclaration remarquable, qu'aussi longtemps que la véritable nature de la volatilisation et de la condensation n'a pas été reconnue, les transformations chimiques caractérisées par des changements d'état, ont été regardées, à tort, comme des phénomènes physiques ou dynamiques. Par « changement d'état » on comprend ici toutes les transformations observées entre liquides

(1) *Comptes rendus*, 1873, LXXVI. Rapport de Deville sur un mémoire de Troost et Hautefeuille, *Sur les transformations isomériques et allotropiques.*

et solides aussi bien que les modifications qui se font dans chacun de ces états et qui sont ordinairement caractérisés par des changements dans la densité ou dans d'autres propriétés physiques. Ces changements s'observent tant dans les corps simples que dans les corps composés (18) [1]. »

§ 125. Après nous être occupé de l'action de la pression sur les gaz et les vapeurs, nous allons passer aux liquides et aux solides. Nous citerons tout d'abord les observations de H. C. Sorby, telles qu'elles se trouvent dans la conférence qu'il a donnée, en 1863, à la Société royale de

(1) Le phosphore fournit certainement, sous ce rapport, l'exemple le plus instructif; on en connaît: 1° une espèce à l'état de vapeur P^4, qui, suivant V. Meyer, se transforme en une espèce plus simple à une température très élevée; 2° une espèce liquide, bouillant vers 279°, — quand elle a une densité de 1.5285 — qui peut être refroidie jusque 20° et même 0°, mais qui se solidifie ordinairement à 44°, avec dégagement de chaleur, et fournit le phosphore transparent, incolore, cristallin, lumineux à l'air, soluble, vénéneux, non conducteur de l'électricité et ayant une densité de 1,806 à 40°. Celui-ci se transforme, sous l'influence de la lumière, de l'iode, ou d'une température de 230°, ou plus rapidement avec dégagement de chaleur produite par la condensation, quand on l'expose à la température d'ébullition du soufre (450°), ou: 3° une espèce amorphe, rouge, insoluble, non lumineuse, non vénéneuse, de densité 2,10. Cette espèce se volatilise dans le vide, sans fondre, à 550° et se condense en cristaux rouges qui sont probablement identiques avec l'espèce cristalline (5) que l'on obtient en fondant du plomb avec du phosphore sous pression, dont la densité est 2,34 à 15° et qui conduit l'électricité. Les phosphores rouges, de densités intermédiaires, sont probablement des mélanges de ces deux derniers.

Londres sous le titre : *The Direct Correlation of Mechanical and ChemicalForces* ([1]).

Après avoir appelé l'attention sur les recherches de Bunsen et de Hopkins qui montrent que le point de fusion s'élève, sous l'influence de la pression, pour les corps se dilatant pendant la fusion, ainsi que sur celles de Sir William Thomson d'après lesquelles la pression abaisse le point de fusion de la glace, l'auteur ajoute : « quand la glace fond et se mêle à l'eau, on peut la regarder comme se dissolvant dans celle-ci. » Sorby passe ensuite à l'action de la pression sur la solution d'autres corps dans l'eau, action qu'il considère, avec raison, comme un acte chimique (§ 12). Une dissolution est le plus souvent accompagnée d'une diminution de volume : celle-ci peut être souvent considérable. En partant de là, il fut conduit à admettre que la pression pourrait, dans ce cas, augmenter le pouvoir dissolvant du liquide ; il put vérifier expérimentalement cette prévision en soumettant à une pression de 100 atmosphères du chlorure de sodium ([2]), du sulfate de potassium,

([1]) *Proc. Royal Society.* London XII.

([2]) Nous avons été en état, depuis lors, de vérifier le fait. Nous nous sommes assuré qu'une solution sursaturée de chlorure de sodium formée sous une pression de 36 atmosphères au fond d'un tube de 1000 pieds, à Goderich dans l'Ontario, laissait déposer à la surface, sur le métal de la pompe, des cubes réguliers de sel, de 0,^{m}006 de diamètre. *Chemical and Geological Essays*, p. 105.

du sulfate de cuivre, du ferrocyanure de potassium; il calcula ensuite l'équivalent mécanique de la force de solution. Au contraire, Sorby a trouvé que la solubilité du chlorure d'ammonium diminuait avec la pression; or, l'on sait que la solution de ce sel est accompagnée d'augmentation du volume.

§ 126. Les réactions chimiques qui se passent entre les corps solides, sous grandes pressions, ont été étudiées récemment par W. Spring. On peut ranger les transformations chimiques, par *métamorphose* ou par *métagenèse*, en deux classes: celles qui sont accompagnées d'une augmentation de volume et celles qui sont accompagnées d'une diminution de volume. En ce qui concerne la première classe, les expériences de Cailletet et de Pfaff, entre autres, ont montré qu'une pression de 60 à 120 atmosphères suffit pour arrêter l'action de l'acide sulfurique, ou de l'acide azotique étendu sur le zinc et sur la calcite; tandis qu'une pression de 40 atmosphères empêche l'hydratation du sulfate de calcium. Dans la seconde classe, on peut s'attendre, à la suite des observations de Sorby, à trouver les réactions chimiques facilitées par la pression. C'est ce que démontrent complètement les expériences de Spring. Celles-ci ont

été faites au moyen d'un appareil permettant d'exercer, dans le vide, une pression de plus de 20,000 atmosphères dans des cylindres en acier ayant 8 millimètres de diamètre intérieur (1).

Ainsi, un mélange de limaille de cuivre et de soufre en poudre se transforme en sulfure cuivreux, à la température ordinaire, sous forte pression; le soufre en excès reste disséminé dans la masse; dans ce cas, 138 volumes de matière se trouvent condensés en 100 volumes.

(1) Voici la liste des principales recherches de Spring sur ce sujet :

1° *Recherches sur la propriété que possèdent les corps de se souder sous l'action de la pression*, 1880. Bull. de l'Ac. royale de Belgique (2) XLIX et : Annales de Chimie et de Physique (5) XXII, 170-217.

2° *Formation de quelques arséniures métalliques par l'action de la pression*, 1883. Bull. Ac. de Belgique (3) V, n° 2.

3° *Bildung von Legierungen durch Druck*. Berichte d. chem. Gesellschaft, t. XV, p. 595.

4° *Formation de sulfures métalliques sous l'action de la pression*, 1883. Bul. Ac. de Belgique (3) V, n° 4.

5° *De l'action de la pression sur les corps solides en poudre*. Id. Octobre 1883.

6° *Sur l'élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis; nouvelle analogie entre les solides et les liquides*. Id. 1883 (3), VI, n° 11.

7° *Sur les quantités de chaleur dégagées pendant la compression des corps solides*, 1884. Bulletin de la Société chimique, XLI, 488.

8° *Sur les quantités de sulfures qui se forment par des compressions successives de leurs éléments*. Id. XLI, p. 492.

9° *Réaction du sulfate de baryum et du carbonate de sodium sous l'influence de la pression*, 1885. Id. XLIV, p. 166.

10° *Réaction du carbonate de baryum et du sulfate de sodium sous l'influence de la pression*, 1886. Id. XLVI, p. 299.

On obtient de la même manière d'autres sulfures — tels que ceux de zinc, de cadmium, de plomb, d'argent, de bismuth, etc. — à l'aide d'une pression de 6500 atmosphères. On a obtenu également des arséniures métalliques. D'autre part, l'alliage fusible de Wood, composé de bismuth, de plomb, d'étain et de cadmium, se forme facilement aussi en comprimant un mélange de limailles de ces métaux dans les proportions voulues. Le plus souvent, il est nécessaire de réduire les produits obtenus par une première compression, en poudre fine par l'action de la lime, et de les soumettre à une ou plusieurs nouvelles compressions. Le temps intervient aussi dans le phénomène d'une manière importante. Même dans le cas du mélange du soufre avec l'argent – ou avec d'autres métaux — on constata que la réaction, après avoir commencé sous pression, continuait en dehors du secours de celle-ci. Ceci démontre, comme Spring l'a fait remarquer d'ailleurs, qu'il se produit une véritable diffusion dans les corps solides, comme cela a lieu dans les corps liquides. Les recherches de Spring sur les réactions de l'iodure de potassium et du chlorure de mercure, du sulfate de baryum et du carbonate de sodium, nous fournissent non seu-

lement des exemples de métagenèse, mais encore de double décomposition.

§ 127. Si nous passons maintenant à l'action de la pression sur les *métamorphoses* chimiques, nous remarquerons, avec Spring, qu'un premier résultat a déjà été obtenu, dans cette voie, quand on a liquéfié la glace par la pression. Il a trouvé, à la suite de ses propres expériences, que le soufre plastique et le soufre prismatique se transforment facilement, sous une pression de 3000 à 6000 atmosphères, dans l'espèce plus dense et plus fusible du soufre octaédrique. De la même manière, l'arsenic amorphe se transforme partiellement en arsenic cristallin, plus dense, et le phosphore rouge semble se convertir, au moins à la surface des cylindres comprimés, dans la variété noire à éclat métallique. Ces réactions peuvent être rapprochées de la modification qu'éprouve l'étain gris, cassant, dont la densité est 6,0, ou moins encore, quand il passe à son état ordinaire, blanc, malléable, de densité 7.3 (§ 55). M. le Professeur W. Chandler Roberts, de la Monnaie royale de Londres, fit connaître, en 1882, à la Société physique de Londres (¹), qu'il avait répété plusieurs des expé-

(¹) *Chemical News*, XLV, 431.

riences de Spring et qu'il avait obtenu les mêmes résultats, entre autres au sujet de la formation des alliages fusibles.

Tous ces résultats constituent des exemples de modifications dites allotropiques, dans des corps solides (§ 114). Cependant, le plus grand nombre des corps simples ne paraissent pas susceptibles de modifications semblables. Alors la pression ne produit plus de changement permanent dans le poids spécifique, fût-elle de 20000 atmosphères. Spring a montré que les variations constatées parfois dans la densité des métaux ou des alliages ordinaires, comme dans le plomb, le cuivre, l'acier, le bronze, l'or et le platine, doivent leur origine, surtout dans le cas des trois derniers corps, à des fissures ou à des vides que la pression fait disparaître. On arrive alors à une densité constante, au delà de laquelle les corps résistent d'une manière complète à toute diminution permanente de leur volume. Ces corps, dit-il, ne sont cependant pas incompressibles dans le sens ordinaire du mot, « pendant toute la durée de la pression on a pu constater, avec facilité, que leur volume était diminué d'une fraction plus ou moins grande, mais sitôt que la pression cessait, ils reprenaient exactement leur état primitif. On peut appliquer

à chaque corps semblable ce qu'il dit au sujet du platine quand il est amené, par une pression suffisante et répétée, à une densité d'environ 21,45 : « il est vraiment incompressible d'une manière permanente, ou encore, il est d'une élasticité parfaite. » Les solides jouissent, par conséquent, de la faible compressibilité et de l'élasticité parfaite des liquides, par exemple de l'eau ou du mercure.

§ 128. La limaille de beaucoup de métaux comme le plomb, le bismuth, l'étain, le zinc, l'aluminium et le cuivre, se soude complètement sous l'action d'une pression de 2000 à 6000 atmosphères. Le bismuth présente même une cassure cristalline fine; le zinc également, mais d'une manière moins évidente. Le plomb se soude sous 2000 atmosphères de pression ; sous 5000, il fuit, comme s'il était liquide, par tous les joints de l'appareil, tandis que l'étain demande au moins une pression de 3000 atmosphères pour se souder et une pression de 7500 pour *couler*. Les travaux de Spring confirment les observations que Tresca avait déjà faites sur l'écoulement des métaux à froid, sous grande pression; ils montrent, en outre, que la distinction à faire entre les liquides et les solides est toute relative. Les métaux en poudre ne jouissent pas seuls de

la propriété de se souder en masse sous l'action de la pression. On obtint des résultats semblables au moyen du bioxyde de manganèse précipité, des sulfures de zinc, de plomb et d'arsenic précipité. Le sulfure de zinc devient même translucide sur la surface et sur les bords. De nombreux sels, en poudre, se transformèrent sous une pression de 5000 atmosphères en masses transparentes ou translucides, à cassure cristalline. Souvent on put même observer le phénomène de l'écoulement des solides : c'était le cas avec le bromure de potassium, le sulfate hydraté, l'hyposulfite, le carbonate et l'acétate de sodium. Dans un autre travail, l'auteur a étudié l'élasticité de beaucoup de sels et il a vu qu'elle était constante comme chez les métaux. Quelques exceptions cependant purent être observées, par exemple avec le chlorure, le bromure et l'iodure de potassium qui paraissent fournir une des espèces allotropiques plus dense que les espèces ordinaires.

§ 129. Les résultats des recherches de Spring peuvent être divisés en deux catégories : 1° résultats mécaniques, savoir : la *soudure* des particules des corps qui passent généralement pour solides, provenant de ce que les corps solides possèdent encore un certain degré de

mobilité externe qui devient évident sous forte pression, et qu'ils se comportent alors comme le feraient des matières plus ou moins liquides. La persistance de cette mobilité est d'ailleurs démontrée parce que la pression non seulement ne détruit pas la structure cristalline, mais que celle-ci apparaît plus évidente encore.

2° Résultats chimiques, savoir : *a*. association homogène ou formation de corps allotropiques, par condensation ; *b*. association hétérogène ou formation de nouvelles espèces par la combinaison d'espèces dissemblables suivie, dans plusieurs cas, d'une dissociation hétérogène ou double décomposition. On doit ajouter que dans bien des cas la pression employée a été insuffisante pour produire l'union mécanique des particules solides. Par exemple, le carbone amorphe, le graphite, la silice, l'alumine, la craie, ne donnent rien, ou tout au plus des agglomérés imparfaits.

Spring conclut de la propriété de la pression de donner lieu à l'association homogène, c'est-à-dire à produire des espèces allotropiques plus condensées que, en dessous d'une température donnée, « la matière prend l'état allotropique correspondant au volume qu'on l'oblige d'occuper [1]. » En d'autres termes, quand nous

[1] *Sur l'élasticité parfaite des corps solides*. Loc. cit.

pouvons forcer, par des moyens mécaniques, une masse homogène d'une espèce donnée, à occuper, d'une manière permanente, un volume plus petit qu'auparavant, celle-ci doit prendre un nouvel état; nous le distinguons du premier par le mot *allotropique*. Selon l'expression de l'auteur, « les solides se comportent, sous pression, comme les liquides ou les gaz. La matière ne peut être condensée par la pression que si elle admet un état allotropique plus dense encore que celui qu'elle possède au moment de la compression. Le poids spécifique d'un corps est caractéristique de l'état sous lequel il se trouve à une température donnée [1]. » Ces idées sont à rapprocher de celles que Henry Wurtz a exprimées (§ 77).

§ 130. Puisque les solides se moulent sous pression, dans les vases qui doivent les contenir, qu'ils s'écoulent même comme s'ils étaient liquides et qu'ils peuvent diffuser l'un dans l'autre, nous sommes amenés à admettre qu'il n'y a qu'une différence du plus au moins entre les solides et les liquides, comme Andrews l'admet déjà relativement aux liquides et aux gaz. La compressibilité passagère, sous grande pression, des solides pour lesquels on ne connaît pas d'état

(1) *Loco citato.*

allotropique, donne à penser que la diminution momentanée de volume, dans certaines conditions, pourrait être due à une transformation dans une modification allotropique plus dense. Celle-ci, en somme, ne pourrait exister, à la température ordinaire, que sous forte pression; elle reprendrait son état et sa densité première dès que la pression ne se ferait plus sentir. La formation passagère de corps condensés permet peut-être d'expliquer, dans certains cas, la cristallisation qui se produit, suivant Spring, dans certains métaux en poudre, certains oxydes et sulfures quand on les soumet à une grande pression. On aurait peut-être affaire à un cas analogue à celui de la glace qui se transforme par la pression, sous 0°, en un liquide plus dense et qui cristallise de nouveau quand la pression cesse. Cette liquéfaction ne serait cependant pas le cas général, comme Hallock [1] paraissait le croire; on ne devrait s'attendre à la constater que chez les corps qui, comme la glace, sont en état de prendre un état allotropique liquide *plus dense*. Spring a montré, dans des expériences entreprises en vue de s'assurer du peu d'élévation de la température

[1] *Amer. Journal of Science*, 1887, XXXIV, 277.

déduit du calcul pour ces fortes pressions, que des corps solides dont le point de fusion est cependant très bas, comme l'azoxybenzol, qui fond à 36°, et la phorone, qui fond à 28°, n'éprouvaient pas la moindre trace de liquéfaction sous forte pression. En outre, la cristallisation n'est qu'une transformation lente de la structure du solide, hormis certains cas exceptionnels.

Si la température reste constante, une augmentation de la pression produit, dans certains corps, un changement d'état plus ou moins permanent, chimique de sa nature et caractérisé par une diminution de volume. Ceci est vrai aussi bien pour les corps gazeux que pour les corps solides. Doit-on appliquer à la diminution passagère de volume provoquée par la pression dans les gaz ou les solides parfaitement élastiques, la proposition de Spring, savoir que la condensation d'un corps donné, sous l'influence de la pression, n'est possible que si ce corps est susceptible de se transformer en une espèce allotropique plus dense ? Les changements produits de cette manière correspondent-ils vraiment à des changements d'état et fournissent-ils des espèces nouvelles si instables qu'elles ne peuvent exister, à la température de l'expérience, que sous une pression excessive, ou bien ne

doit-on pas plutôt admettre que les variations de pression, tout comme les variations de température, peuvent produire des changements de volume qui, dans l'un et l'autre cas, sont indépendants de changements chimiques, mais qui, s'ils sont poussés suffisamment loin, permettraient à la force chimique de se révéler et d'accomplir des changements d'état plus ou moins permanents?

La pression diminue, par son action dynamique, le volume d'un gaz, conformément à la loi de Boyle, jusqu'à ce que la force chimique de combinaison entre en jeu pour produire des vapeurs denses qui passent insensiblement aux espèces liquides et solides. Au contraire, la diminution de la pression entraîne une dilatation, suivant la loi de Boyle, comme le fait, normalement, une élévation de la température jusqu'à ce que le point de dissociation chimique soit atteint: à température constante, ce point varierait en raison inverse de la pression comme dans l'évaporation. Quand la pression diminue, comme quand la température s'élève, il *y* a des points où la dissociation chimique fait suite à la dilatation dynamique, par exemple dans le passage de S^6 à S^2 ou de I^2 à I. Ainsi donc, pour les gaz et les vapeurs, il se produit des

changements dynamiques de volume sous l'influence de la température ou de la pression, on ne doit pas les confondre avec les changements intérieurs dus aux métamorphoses chimiques. L'idée de considérer « le phénomène de l'élasticité, dans les gaz et les vapeurs, comme le résultat possible de métamorphoses chimiques conduisant à des espèces nouvelles très instables (19), » a été émise en vue de transformations de cette espèce, c'est-à-dire pour comprendre la production d'espèces gazeuses de divers degrés de condensation, ainsi que les variations de tension accompagnant la formation ou la destruction de certains corps sous l'influence d'un changement de température et de pression.

§ 131. Tandis que les transformations chimiques provoquées par la pression sont adéquates aux changements de volume, celles que produisent les variations de température offrent certaines anomalies dont on doit tenir compte. Ainsi, la chaleur transforme le soufre solide en soufre liquide, puis celui-ci, successivement, en vapeur S^6 et S^2. Ces transformations en corps de moins en moins denses se font en sens inverse quand la température s'abaisse, la vapeur d'eau, par exemple, prend alors la forme liquide plus dense, mais un refroidissement

plus intense transforme celle-ci en une espèce plus légère : la glace. On trouve des exemples semblables dans la dilatation du bismuth pendant sa solidification, et dans l'action d'un froid intense sur l'étain qui passe alors à un état moins dense. Dans tous ces cas, une élévation de la température régénère l'espèce plus dense, ou mieux, elle provoque une contraction du genre de celle que subit l'iodure d'argent quand sa température passe de 0° à 116°, ou de celle de l'alliage fusible de Rose entre 59° et son point de fusion. On trouve d'autres exemples d'une condensation produite par une élévation de température, entre certaines limites, au lieu d'une dilatation chimique, dans la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge et dans la transformation de l'arsenic amorphe en arsenic cristallin [1]. Mais dans tous ces cas une élévation plus grande de la température renverse le phénomène : le phosphore cristallin noir et l'arsenic passent à l'état de vapeur P^4 et As^4, puis celles-ci probablement à l'état de P^2 et As^2 ; l'eau devient de même de la vapeur et à

[1] La vapeur jaune d'arsenic donne, par condensation, l'espèce amorphe de densité 4,71 identique avec celle que l'on obtient par voie humide. Ce corps commence à se sublimer à 260° *dans le vide*, et à 280° — 310° dans un gaz inerte ; mais l'action s'arrête par suite de la formation de l'espèce grise cristalline de densité 5,71

une température plus élevée, elle subit une dissociation hétérogène. Il paraîtrait qu'un certain degré de dilatation dû à la chaleur, rendrait une condensation homogène possible en troublant l'équilibre chimique tandis qu'une température plus élevée renverserait l'état des choses.

§ 132. Nous avons dit, § 57, à propos de l'action dissociante de la chaleur, que « le pouvoir de la flamme, ou de l'étincelle électrique, de déterminer la combinaison instantanée du chlore avec l'hydrogène ou de l'oxygène avec l'hydrogène, peut être dû à une chaleur intense qui décomposerait momentanément une partie de ces gaz en espèces plus simples, de sorte que l'on aurait, dans l'acte de la combinaison subséquente, une combinaison d'espèces jusqu'à préprésent inconnues. » Depuis la publication de

qui ne se sublime même pas à 360° *dans le vide*. (Engel. *Comptes rendus*, XCVI, p. 497-1314.) Le même arsenic amorphe subit une transformation semblable à la température ordinaire, sous l'action de la pression. En effet, Spring a trouvé que, sous 6000 atmosphères, il devient cristallin et prend une densité de 4,91 ; ceci démontre que le quart environ de la masse comprimée s'est transformé dans la variété plus dense. On trouve d'autres cas de formation de corps allotropiques plus stables, par l'action de la chaleur, dans la transformation de l'anhydride phosphorique en espèces moins volatiles et moins solubles; ainsi que dans les modifications analogues du phosphate silicique ($Si O^2 P^2 O^5$) qui donne successivement entre 260° et 1000 quatre espèces de moins en moins solubles se distinguant par leurs formes cristallines. (HAUTEFEUILLE et PERRY, et HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. *Comptes rendus*, XCIX, p. 32, 789.)

la première édition de cet ouvrage, a paru la conférence faite à la Société royale de Londres par J. J. Thomson, de Cambridge, *Sur la dissociation de quelques gaz par l'étincelle électrique* (1). On y voit qu'une étincelle électrique longue de 0^m,08 environ, détermine une augmentation rapide de la pression de la vapeur d'iode à 214°. La vapeur p[illegible] alors une densité de moitié plus faible et [illegible]le présente une couleur moins foncée ; cet état persiste pendant plusieurs heures. Ainsi, comme le fait d'ailleurs observer l'auteur, l'étincelle électrique produit, à 214°, une dissociation aussi grande de la vapeur d'iode, qu'une température de 1500° quand la chaleur agit seule, comme V. Meyer l'a montré. L'effluve électrique agit d'une manière semblable.

L'étincelle provoque aussi une grande augmentation de pressio[illegible]ns la vapeur de brome, mais qui disparaît [illegible] qu'aussitôt. Thomson conclut, de là, à une dissociation du brome, suivie d'une condensation rapide.

Si nous nous demandons maintenant jusqu'où peut aller la dissociation chimique par diminution de pression, à la température ordinaire,

(1) *Chemical News*, juin, 5, 1887.

nous ne trouvons de réponse que dans les remarquables études spectroscopiques que Crooke a faites, dans des vases en verre, sur l'air, l'hydrogène ou l'anhydride carbonique, raréfiés à quelques millionièmes, voire à moins d'un millionième d'atmosphère. Cet état, qu'il a nommé « état ultra-gazeux de la matière, » ouvre, comme il l'a fort bien dit, un horizon nouveau à la chimie [1].

§ 133. La question de la dissociation dans les corps célestes a déjà été examinée dans les §§ 15-20, lorsque nous avons parlé de l'idée formulée par nous en 1874, puis encore en 1881, que l'élément caractérisé par la raie n° 1474, dans la couronne solaire, pourrait être la forme la plus tenue de la matière connue jusqu'à ce jour. Plus tard, en 1886, Crooke émit l'opinion que cette matière pourrait bien être l'élément hypothétique qui donne la série D^3, et pour lequel Frankland a proposé le nom d'*hélium*. Nous avons dit, à ce propos, qu'on peut encore se demander laquelle de ces espèces hypothétiques doit être regardée comme la plus élémentaire. Plus récemment, Grünewald,

[1] L. E. and D. *Philos. Magazine*, 1878 (5) VII, 57-64, et : On the Spectroscopy of Radiant Matter. *Proc. Royal Society of London*, 1881, XXXII and *Philos. Transactions*, 1883, CLXXIV, 891-918.

de Prague (¹) a conclu de ses recherches sur le spectre de l'hydrogène, que ce gaz (qu'il suppose dissocié dans le soleil) est formé de deux matières, savoir : de quatre volumes d'un élément, le plus léger de tous, probablement très abondant dans la couronne solaire, auquel il donne le nom de *coronium*, et qui fournit la raie 1474 K. et d'un volume d'un élément plus dense, le *hélium* auquel appartient la ligne D3.

§ 134. Si l'on accepte notre proposition de 1853 d'après laquelle « les équivalents chimiques expriment l'équivalence des volumes (**4**), » ou que la loi des volumes n'est pas seulement applicable aux gaz et aux vapeurs mais encore aux liquides et aux solides, nous sommes en état de comprendre que l'hydrogène, choisi pour unité de poids équivalent parce qu'il est le corps le plus léger qu'on connaisse, peut également servir d'unité pour les poids spécifiques de tous les corps, comme nous l'avons dit au § 68. Le poids absolu d'un volume donné d'un gaz, ou d'une vapeur quelconque, relativement au poids du même volume d'hydrogène, dans les mêmes conditions de température et de pression, donne le poids

(¹) *Astronomische Nachrichten*, 2797, 1887.

équivalent de ce corps et, en même temps, son poids spécifique par rapport à l'hydrogène (§ 94). Si nous passons ensuite aux corps liquides, par exemple à l'eau dont nous connaissons le poids du litre à 100° (poids qui ne change pas sensiblement pour de petites variations de pression), nous trouvons que ce volume de l'eau, à cette température, pèse autant que 10703,3 litres d'hydrogène à 0° et 0m,760, ou bien, autant que 1191,9 litres de vapeur d'eau, poids équivalent de 17,96 ($H^2 = 2.0$) à la même température et pression. En négligeant la fraction, comme nous l'avons fait plus haut, on a 1192 (H^2O), ce qui donne 21408 pour le poids équivalent. Ce nombre est aussi le poids spécifique relativement à l'hydrogène. La loi des volumes étant générale, on compare le poids de l'eau à 100° (température de sa formation sous la pression de 0m,760) avec celui du même volume d'hydrogène à la température et à la pression normales de 0° et 0m,760 et l'on obtient ainsi le poids équivalent. Cela posé, on peut calculer le poids équivalent de toute espèce dont le poids spécifique est connu.

§ 135. Nous avons déjà fait remarquer, en 1853, que pour connaître le degré de polymérisation ou de condensation des corps liquides,

nous devons prendre leur poids spécifique à leur point d'ébullition (§ 21) sous la pression normale. Le poids d'un volume donné, pris dans ces conditions, nous fournit le poids spécifique relativement à l'hydrogène, tandis que pour les corps solides non volatils, » on prend le poids du même volume à la température la plus élevée que le corps puisse supporter sans se décomposer. En d'autres termes, le poids spécifique des liquides doit être comparé avec le poids spécifique du gaz hydrogène, à la température à laquelle ils se forment par la condensation des espèces gazeuses correspondantes. De même, on doit déterminer le poids spécifique des solides à la température de leur formation par la condensation des espèces gazeuses ou liquides. Les poids absolus obtenus alors pour des volumes égaux des différents corps liquides et solides, ainsi que pour les corps gazeux, représentent évidemment leur poids spécifique, l'hydrogène étant pris pour unité ($H^2 = 2$); ils expriment en même temps les poids équivalents des espèces comparées. L'avantage qu'il y a à prendre le poids de l'hydrogène, comme unité de poids équivalent et comme unité de poids spécifiques, est évident. L'unité employée, jusqu'à présent, dans le calcul du

poids spécifique des gaz et des vapeurs, savoir le poids absolu de l'air atmosphérique sec, à la température et à la pression normales, est le poids d'un mélange de gaz et non celui d'une espèce chimique. D'autre part, l'eau, qui sert d'unité de poids spécifique pour les solides et les liquides, est, au contraire, une espèce chimique condensée, par le froid, depuis 100° (température de sa formation sous 0m,760) jusque 15° ou bien 4°, où sa densité est un maximum. Le poids spécifique de l'hydrogène, à la température et à la pression normales, est l'unité rationnelle des poids spécifiques pour tous les corps, qu'ils soient gazeux, liquides ou solides. Le poids absolu de cette unité entre comme facteur dans les poids spécifiques calculés et fait que ceux-ci peuvent représenter les poids équivalents relatifs des autres corps.

« Il est clair que le poids équivalent de l'eau doit entrer, de même, dans les poids spécifiques des liquides et des solides pour lesquels cette espèce sert d'unité. » « Mais ce poids équivalent est celui d'un corps dont le litre qui pèse 1000 gr. à 4°, n'en pèse plus que 958,78 à 100° ; de sorte que, dans le calcul des poids spécifiques, on devrait rapporter les poids des corps à la densité de l'eau à 100°. Comme le plus grand

nombre des corps liquides ou solides se dilatent par l'action de la chaleur, il serait désirable pour des raisons théoriques, d'en prendre le poids spécifique à la température la plus élevée qu'ils peuvent supporter sans changer d'état. Ce point est difficile à fixer dans la plupart des cas. On a déjà fait mention (§ 131) des changements anormaux de densité de certains corps comme l'iodure d'argent, l'alliage fusible de Rose, l'étain. La transformation de l'aragonite en calcite par la chaleur, ainsi que la diminution de densité et l'augmentation de solubilité du quartz et de certains silicates naturels à des températures inférieures à leur point de fusion nous fournissent autant d'exemples évidents de transformations chimiques, non soupçonnées jusqu'aujourd'hui, accomplies par la chaleur dans les corps solides. Ces exemples montrent, en outre, comment il est facile de se tromper en fixant, par le calcul, l'augmentation de volume d'un corps solide au delà des limites pour lesquelles l'expérience a fait connaître la valeur du cœfficient de dilatation.

§ 136. Il est clair que si l'on pouvait chauffer un corps non volatil, sans qu'il éprouvât de transformation chimique, jusqu'à la température à laquelle l'augmentation de son volume, comptée

à partir du 4°, serait précisément égale à celle de l'eau depuis 4° jusqu'à son point d'ébullition sous $0^m,760$, on trouverait son poids spécifique, relativement à l'eau à 100°, égal à celui qui correspond, à 4°, à de l'eau de même température. La dilatation cubique de l'eau, de 4° à 100°, est environ 0,00043 par degré, tandis que celle du fer est 0,000044 de 0° à 300° et celle du quartz 0,000040 de 0° à 100° par degré. Le cœfficient de dilatation de ces corps étant donc à peu près le dixième de celui de l'eau, il serait nécessaire de les porter à 1000°, ou au delà, pour arriver à une augmentation de volume comparable à celle de l'eau à 100°; ces températures sont de beaucoup supérieures à celles qui déterminent des transformations chimiques dans le quartz et dans la plupart des silicates naturels. Le cœfficient de dilatation cubique de ces silicates est d'ailleurs beaucoup plus petit, entre 0° et 100°, que celui du fer et du quartz: il est compris, en général, entre 0,000020 et 0,000028. Si ce dernier cœfficient de dilatation était constant jusqu'à 500° (où la plupart de ces corps éprouvent des modifications chimiques), le poids spécifique d'un corps dont le cœfficient serait 0,00028, ne se trouverait réduit que de 0,014 à cette température, et de 0,028 à 1000°.

La différence entre ces nombres et 0,043, elle exprime la dilatation cubique de l'eau de 4° à 100°, et elle donne donc la grandeur des erreurs que l'on ferait en déterminant le poids spécifique de ces corps relativement à l'eau à 4°. Les impuretés et les défauts de la plupart des espèces cristallines naturelles occasionnent des erreurs non moins considérables dans la détermination des poids spécifiques. Les meilleures déterminations qui ont été faites, pour ces corps, admettent des écarts probables, dans un sens ou dans l'autre, du même ordre que ceux des différences de leurs cœfficients de dilatation et de celui de l'eau.

Il en résulte que l'on peut prendre le poids spécifique par rapport à l'eau à 4° (ou mieux à 15°) pour la détermination des poids équivalents de la plupart des corps solides // (**19**) (*ante* § 65).

§ 137. On calcule le poids spécifique des liquides et des solides en comparant leurs densités avec celle de l'eau. Par exemple, la calcite est formée par la condensation d'un nombre inconnu de volumes de carbonate de calcium, $CaCO^3=100$, mais le poids équivalent de l'eau étant, en nombre rond, 21400 (§ 46), celui de la calcite de poids spécifique 2,730, sera 58422.

En divisant ce nombre par le poids équivalent de $Ca\,CO^3$, on obtient le nombre de volumes de ce carbonate hypothétique qui se sont condensés en un volume de calcite; en d'autres termes, on trouve que son coefficient de condensation est 584,22. En négligeant la fraction, on a $584\,Ca\,CO^3 = 58400$ qui correspondrait au poids spécifique 2.729. La relation du poids équivalent du carbonate de calcium hypothétique rapporté à l'hydrogène = 1.0 au poids spécifique de la calcite, rapporté à l'eau = 21400, est donnée par l'équation

$$2,729 : 100 = 1 : x$$

$$x = \frac{p}{d} = v = 36.643.$$

Ce chiffre qui représente le soi-disant volume moléculaire de $Ca\,CO^3$, tel qu'il existe dans la calcite de ce poids spécifique, est la valeur réciproque du coefficient de condensation donné plus haut, soit : $36,643 \times 584 = 21399.5$.

Mais la calcite de cette densité, est 58400 fois plus pesante qu'un même volume d'hydrogène à $0°$ et sous 0^m760, donc, si l'on introduit cette valeur, savoir son poids spécifique par rapport à l'hydrogène, dans l'équation précédente, on trouve pour v (H = 1,0) la valeur 0,0017123.

$$1 : 21400 = 0,0017123 : 36,643.$$

De même l'eau, 1192 (H^2O), donnerait $v = 17.96$ en la prenant elle-même comme unité de poids spécifique, tandis qu'avec l'hydrogène pris pour unité, ce qui fournit le poids équivalent de 21400, on trouve $v = 0{,}000839$. Mais, $1192 \times 0{,}000839 = 1{,}00088$.

§ 138. En calculant les soi-disant volumes moléculaires ou atomiques des espèces liquides et solides, depuis Leroyer et Dumas, à l'aide de la formule $p : d = v$, on a toujours représenté par p le poids spécifique rapporté à l'hydrogène, tandis que d représente le poids spécifique rapporté à l'eau, ce qui donne le rapport 1 : 21400. Cela étant, en multipliant la valeur trouvée pour v, dans une espèce quelconque, par le coefficient de condensation de cette espèce, nous obtenons le nombre 21400. D'autre part, en divisant la valeur de v par 21400, on obtient la réciproque de ce coefficient rapporté, comme tantôt, à l'hydrogène. La combinaison chimique étant le résultat d'une identification de volumes et non d'une juxtaposition de molécules, le soit-disant volume moléculaire d'un liquide ou d'un solide donné, sera la valeur réciproque de son coefficient de condensation (**19**) (*ante* §§ 61-69). »

§ 139. Dans nos études sur les silicates, les

oxydes, et sur d'autres corps non volatils, nous avons dû chercher pour p un terme qui faciliterait les comparaisons de v dans ces corps. Les formules de beaucoup de silicates se présentent, dans la notation ordinaire, avec des degrés de complication très différents. De plus, on trouve que l'oxygène bivalent est remplacé partiellement, dans ces corps, par le fluor ou le chlore monovalents, par exemple, dans la chondrodite, la topaze, les scapolites, la sodalite et la pyrosmalite; dans l'helvite et dans la danalite, il est remplacé par du soufre. On prend donc dans tous ces corps comme unité pour p, un poids comprenant celui de $H = 1{,}0$ $Cl = 35{,}5$ et d'$O : 2 = 8{,}0$. En partant alors du poids 8, pour l'oxygène; on obtient pour p une valeur qui fournit un terme de comparaison commun pour les oxydes, les sulfures, les chlorures, les fluorures, ainsi que pour des composés intermédiaires comme les oxysulfures et les oxyfluorures qui se présentent souvent dans les espèces minérales. C'est, en somme, une unité hypothétique qui s'accorde avec les espèces gazeuses normales pour les corps simples comme pour les fluorures, chlorures, etc., mais pour les corps oxygénés, ce n'est qu'un sous-multiple, comme c'est le cas

pour la vapeur d'eau H^2O, pour les spinels et pour d'autres oxydes.

On peut facilement étendre ce système d'unités hypothétiques des silicates aux carbonates, sulfates, phosphates, ainsi qu'aux corps plus compliqués : on n'a qu'à diviser chaque fois, le poids équivalent empirique par le double du nombre de parties d'oxygène ($O = 16$), augmenté du nombre des parties de chlore ou de fluor.

Exemples :

		p
Forsterite.	$Mg^2 Si O^4 = 140 : 8.$	17.50.
Calcite.	$Ca CO^3 = 100 : 6.$	16.66.
Anhydrite.	$Ca SO^4 = 136 : 8.$	17.00.
Gypse.	$Ca So^4, 2H^2O = 172 : 12.$	14.33.
Apatite.	$3 (Ca^3 P^2 O^8) Ca Fl^2 = 908 : 50.$	18.16.

C'est de cette façon que nous avons déterminé les valeurs de *p* dans notre *Natural Systèm in Mineralogy* (¹). Les silicates s'y trouvent exprimés par une notation nouvelle dans laquelle les lettres minuscules représentent les rapports quantivalents; les poids équivalents sont divisés par leurs valences respectives et toujours affectés de leurs cœfficients. La formule

(¹) *Mineral Physiology and Physiography*, 279-401.

de la Forsterite devient alors $(mg^1 si^1)\ o^2$, celle de l'Orthoclase $(k^1al^3\ si^{12})\ o^{16}$ et celle de la Topaze $(al^3\ si^2)\ o^4$. (18). » On rapporte de même *p* à une unité commune semblable pour toutes les espèces haloïdes ; mais dans le cas des corps métalliques, y compris les métaux non oxydés et leurs alliages ainsi que leurs combinaisons avec l'arsenic, l'antimoine, le soufre, le sélénium et le tellure, il est plus avantageux de diviser le poids équivalent déduit de la formule par la somme des valences qu'elle comprend. De cette manière, *p* donne la valeur moyenne des éléments figurant dans le composé, rapporté à $Ag = 108$, $S = 16$, $Fe = 28$, $As = 25{,}86$ et $Bi = 69{,}3$, représentés respectivement par ag^1, s^1, fe^1, as^1 et bi^1.

§ 140. Ces valeurs conventionnelles de *p* sont utiles pour l'étude de la condensation relative des espèces, mais il ne faut pas perdre de vue que si l'on veut écrire des formules ayant pour objet d'exprimer les poids équivalents des espèces liquides et solides, on doit multiplier par un facteur, et non diviser, les formules ordinaires qui représentent, dans beaucoup de cas, les espèces normales, comme, par exemple, H^2O et $CaCO^3$. Les poids équivalents déduits de ces formules doivent servir pour fixer les formules véritables

et par conséquent les poids équivalents vrais des espèces liquides ou solides qui se produisent par la condensation ou la polymérisation des espèces normales. Celles-ci, bien que connues pour les éléments volatils et pour beaucoup d'espèces composées telles que l'hanhydride carbonique, la vapeur d'eau, les aldéhydes formiques et acétiques, la pentine, nous échappent dans le cas d'autres espèces comme le carbone, le silicium, l'anhydride silicique, la plupart des oxydes solides ainsi que les divers silicates, les carbonates, les sulfates et les phosphates. Pour tous ces composés, on prend, pour représenter l'espèce normale, la formule la plus simple satisfaisant aux relations de la valence et correspondant aux espèces hypothétiques, gazeuses ou volatiles (18). »

Dans ce chapitre supplémentaire, nous avons essayé de résumer les points principaux des quatre études mentionnées au § 99, et de fournir, de cette manière, quelques matériaux pour l'édification de ce que nous croyons pouvoir appeler la chimie de l'avenir.

---

vrais
uisent
n des
nnues
ucoup
dride
nydes
chap-
ne le
e, la
livers
phos-
pour
plus
lence
ques,

avons
: des
t de
riaux
uvoir